



You have downloaded a document from  
**RE-BUŚ**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Struktura i właściwości ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych otrzymywanych metodą duplex

**Author:** Marek Bara

**Citation style:** Bara Marek. (2009). Struktura i właściwości ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych otrzymywanych metodą duplex. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI**

WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH  
KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA  
ZAKŁAD TECHNOLOGII WARSTW POWIERZCHNIOWYCH

mgr Marek Bara

***Struktura i właściwości  
ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych  
otrzymywanych metodą duplex***

Promotor pracy:  
Prof. U.Ś. dr hab. Władysław Skoneczny

Sosnowiec 2009

*Składam serdeczne podziękowania  
Panu Prof. U.S. dr hab. Władysławowi Skonecznemu  
za opiekę naukową, udzieloną mi wszechstronną pomoc  
oraz cenne wskazówki podczas pisania niniejszej dysertacji.*

*Serdecznie dziękuje również  
Mojej Rodzinie oraz Koleżankom i Kolegom  
za wszelką pomoc, wsparcie i życzliwość.*

## Spis treści

<b>WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW .....</b>	<b>5</b>
<b>1. WPROWADZENIE.....</b>	<b>6</b>
<b>2. ANALIZA LITERATURY .....</b>	<b>8</b>
2.1. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA ALUMINIUM I JEGO STOPÓW.....	8
2.2. POWŁOKI TLENKOWE WYTWARZANE NA STOPACH ALUMINIUM .....	12
2.3. KOMPOZYTOWE WARSTWY POWIERZCHNIOWE NA OSNOWIE TLENKU ALUMINIUM....	36
2.4. OBRÓBKA CIEPLNO-CHEMICZNA.....	43
2.5. TECHNOLOGIE DUPLEX .....	44
2.6. PODSUMOWANIE ANALIZY LITERATURY.....	45
<b>3. TEZA, CEL I ZAKRES PRACY .....</b>	<b>47</b>
<b>4. MATERIAŁ BADAWCZY .....</b>	<b>49</b>
4.1. MATERIAŁY DO WYTWARZANIA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH.....	49
4.2. TWORZYWA DO BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH.....	50
<b>5. METODY WYTWARZANIA CERAMICZNO-GRAFITOWYCH WARSTW     POWIERZCHNIOWYCH .....</b>	<b>52</b>
5.1. METODA DUPLEX.....	52
5.2. METODA BEZPOŚREDNIA.....	53
<b>6. APARATURA I METODYKA BADAWCZA .....</b>	<b>54</b>
6.1. MIKROSKOPOWE BADANIA STRUKTURY I MORFOLOGII POWIERZCHNI .....	54
6.2. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH.....	55
6.3. BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO.....	55
6.4. BADANIA CHARAKTERYSTYK TRIBOLOGICZNYCH I STEREOMETRYCZNYCH.....	56
<b>7. WYNIKI I ANALIZA BADAŃ CERAMICZNO-GRAFITOWYCH WARSTW     POWIERZCHNIOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ DUPLEX.....</b>	<b>57</b>
7.1. STRUKTURA I MORFOLOGIA POWIERZCHNI.....	57
7.2. GRUBOŚĆ WARSTW .....	62
7.3. MIKROTWARDOŚĆ WARSTW.....	63
7.4. OKREŚLENIE SKŁADU CHEMICZNEGO METODĄ XPS .....	66

7.5. BADANIA SPEKTROMETRYCZNE METODĄ EDS .....	68
7.6. OCENA CHARAKTERYSTYK TRIBOLOGICZNYCH.....	69
7.7. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI.....	77
7.8. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	84
<b>8. WYNIKI I ANALIZA BADAŃ CERAMICZNO-GRAFITOWYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ BEZPOŚREDNIĄ ..</b>	<b>86</b>
8.1. STRUKTURA I MORFOLOGIA POWIERZCHNI.....	86
8.2. GRUBOŚĆ WARSTW.....	89
8.3. MIKROTWARDOŚĆ WARSTW.....	91
8.4. OKREŚLENIE SKŁADU CHEMICZNEGO METODĄ XPS .....	92
8.5. ANALIZA DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ METODĄ XRD .....	95
8.6. BADANIA SPEKTROMETRYCZNE METODĄ EDS .....	99
8.7. OCENA CHARAKTERYSTYK TRIBOLOGICZNYCH.....	100
8.8. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI.....	105
8.9. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	111
<b>9. WNIOSKI .....</b>	<b>113</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>115</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>126</b>

## Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

$X$  - Grubość warstwy tlenkowej

$\alpha$  - Wydajność prądowa

$\gamma$  - Równoważnik elektrochemiczny

$\rho$  - Gęstość tlenku aluminium

$A$  - Powierzchnia poddawana anodowaniu

$i$  - Natężenie prądu elektrycznego

$C$  - Szybkość wtórnego rozpuszczania tlenku aluminium

$E$  - Napięci formowania powłoki tlenkowej

$P$  - Średnica pora

$\mu$  - Współczynnik tarcia

$F$  - Obciążenie wgłębnika mikrotwardościomierza

$d$  - Średnia przekątnych wgłębień mikrotwardości

$\mu HV_{0,3}$  - Mikrotwardość Vickersa przy obciążeniu 0,3 N

$Ra$  - Średnie arytmetyczne odchylenie profilu

$Sq$  - Średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności

$Sz$  - Wysokość nierówności powierzchni dla dziesięciu punktów

$Ssk$  - Współczynnik skośności

$Sku$  - Współczynnik skupienia

$Sk$  - Wysokość chropowatości rdzenia powierzchni

$Spk$  - Zredukowana wysokość wzniesień powierzchni

$Svk$  - Zredukowana głębokość wgłębień powierzchni

APT - Anodowa powłoka twarda

AFM - Mikroskopia sił atomowych

SEM - Elektronowa mikroskopia skaningowa

XPS - Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami rentgenowskimi

EDS - Spektroskopia dyspersji energii elektronów

XRD - Dyfrakcja rentgenowska

PTFE - Politetrafluoroetylen (teflon)

TG 15 - Politetrafluoroetylen 85% + grafit naturalny 15%

PEEK - Polieteroeteroketon

PEEK/BG - Polieteroeteroketon 70% + PTFE 10% + grafit 10% + włókna węglowe 10%

T5W - PTFE + węgiel preparowany

## 1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój współczesnej techniki wytwarzania przyczynia się do ciągłego poszukiwania nowych technologii oraz materiałów konstrukcyjnych, zwiększających trwałość i niezawodność elementów maszyn i urządzeń. Prowadzone prace nad udoskonaleniem właściwości materiałów konstrukcyjnych doprowadziły między innymi do opracowania technologii wytwarzania wieloskładnikowych tworzyw kompozytowych, których zastosowanie we współczesnych konstrukcjach spełnia wiele stawianych przed nimi wymagań. Równocześnie w ostatnich latach dużo uwagi poświęca się podnoszeniu właściwości wytrzymałościowych warstw wierzchnich materiałów konstrukcyjnych, tworząc powłoki kompozytowe z jednoczesnym zachowaniem niezmiennych cech rdzenia materiału [1]. Powłoki kompozytowe stanowią nierzadko alternatywę dla powłok wielowarstwowych, wytwarzanych przez nakładanie na siebie kolejno warstw o różnych właściwościach, co często jest realizowane przez stosowanie jednak drogich zabiegów technologicznych [2-4].

Wśród wielu materiałów stosowanych w nowoczesnych dziedzinach techniki, coraz częściej jako tworzywa konstrukcyjne, wykorzystywane są stopy aluminium. Zarówno bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe, przy małym ciężarze właściwym, jak i niskie koszty wytworzenia stopów, przyczyniają się do zwiększania liczby ich zastosowań. Elektrolityczne utlenianie stopów aluminium prowadzi do wytworzenia na ich powierzchni warstwy tlenkowej. Anodowe powłoki tlenkowe, o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów odznaczają się znacznie wyższą twardością niż materiał wyjściowy. Dzięki tej modyfikacji, stopy aluminium zyskują kolejną korzystną dla materiałów konstrukcyjnych cechę - odporność na ścieranie [5].

Tlenkowe powłoki wytwarzane metodą anodowania twardego należą do grupy ceramicznych materiałów o mocno rozwiniętej powierzchni, a ich właściwości mogą zmieniać się w szerokim zakresie i zależą głównie od warunków wytwarzania [6]. Twarda powłoka  $Al_2O_3$ , dzięki swojej charakterystycznej porowatej budowie może być wykorzystywana w wielu dziedzinach techniki. Jednym z najnowszych zastosowań warstwy tlenkowej są szablony do wytwarzania nanoelementów o średnicy  $4 \div 200$  nm oraz długości do  $100 \mu m$  [7]. Pory między włóknami tlenku aluminium mogą stanowić również osnowę dla fazy dyspersyjnej przy wytwarzaniu kompozytowych warstw powierzchniowych na podłożu stopów aluminium [8, 9]. W przypadku, gdy fazą dyspersyjną będzie materiał o doskonałych właściwościach smarowych, można

przypuszczać, że nowopowstała warstwa będzie miała również cechy samosmarowe, będąc przy tym dobrym materiałem dla skojarzeń ślizgowych w warunkach tarcia technicznie suchego [10]. Optymalna kompozytowa warstwa powierzchniowa powinna zapewniać dobrą adhezję do podłoża, odpowiednią twardość i wytrzymałość oraz dobre właściwości tribologiczne, w przypadku warstw przeznaczonych na skojarzenia ślizgowe [5]. **W niniejszej pracy przyjęto zatem założenie o celowości modyfikowania warstwy  $Al_2O_3$ , która charakteryzuje się dobrą adhezją do podłoża oraz odpowiednią wysoką twardością poprzez wprowadzenie w jej strukturę grafitu, którego budowa charakteryzuje się dużą odpornością na nacisk oraz małą wytrzymałością na ścinanie.**

Modyfikację anodowej warstwy tlenkowej przeprowadzano do tej pory stosując różne techniki wytwarzania warstw powierzchniowych, począwszy od prostej i niedrogiej metody elektrolitycznej [11, 12], a skończywszy na droższych metodach: inplantacji jonowej, rozpylania katodowego [13, 14] czy łuku próżniowego (FCVA) [15]. Niniejsza praca sprowadza się do opracowania technologii wytworzenia ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych cechujących się podwyższoną zawartością związków węgla w jej strukturze oraz wzrostem mikrotwardości warstwy. Wytwarzanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium technologią duplex przeprowadzane jest przez zastosowanie dwóch ustalonych technologii z zakresu inżynierii powierzchni, a mianowicie: otrzymywanie warstwy tlenku aluminium metodą elektrochemiczną poprzez anodowanie twarde stopów aluminium oraz „nawęglanie” tak otrzymanych warstw w procesie cieplno-chemicznym w ośrodku stałym. Zakłada się również, że sterując parametrami procesu „nawęglania” można wpływać na właściwości ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych.

Praca opisuje także technologię wytwarzania kompozytowych warstw powierzchniowych metodą alternatywną do metody duplex, poprzez wprowadzenie grafitu w osnowę tlenku aluminium już w trakcie wytwarzania warstwy tlenkowej.



## 2. Analiza literatury

### 2.1. Charakterystyka fizykochemiczna aluminium i jego stopów

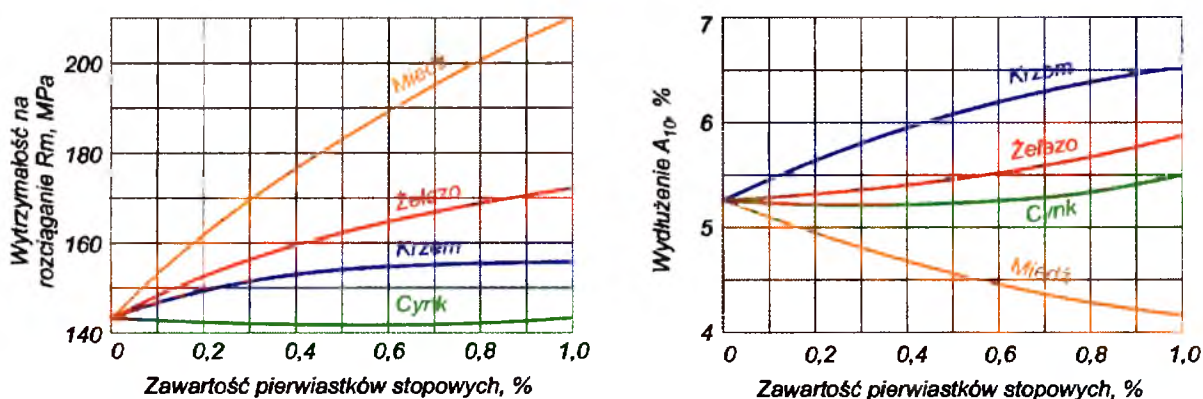
Aluminium jest metalicznym pierwiastkiem najczęściej spotykanym w przyrodzie, jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 8,13%. Do celów przemysłowych aluminium wytwarza się metodą dwuetapową, poprzez otrzymywanie tlenku glinowego o dużej czystości z boksytu, a następnie przeróbkę tlenku glinowego metodą elektrolizy w stopionym kriolicie. Czystość aluminium otrzymanego dzięki tej metodzie wynosi 99,5 ÷ 99,7%. Otrzymywanie metalu wyższej czystości, o zawartości 99,99 ÷ 99,995% Al, jest możliwe przez zastosowanie trójwarstwowej elektrolitycznej rafinacji aluminium hutniczego. Czystość metalu warunkowana jest głównie jego przeznaczeniem. Aluminium rafinowane gatunku AR0 ÷ AR2 znajduje zastosowanie głównie przy wytwarzaniu aparatury chemicznej i folii kondensatorowych. Gatunki aluminium hutniczego A00 ÷ A2 stosuje się na przewody elektryczne, powłoki kablowe oraz wyroby codziennego użytku. Zarówno aluminium hutnicze jak i aluminium rafinowane zawiera pewne zanieczyszczenia pierwiastkami metalicznymi i niemetalicznymi. Do najczęstszych zanieczyszczeń aluminium należą: Fe, Si, Cu, Zn, Ti. Pierwiastki te obniżają plastyczność metalu, zwiększając przy tym jego twardość i wytrzymałość.

Aluminium krystalizuje w płasko centrowanej sieci regularnej Al o parametrze sieci  $a = 0,404$  nm, cechuje się zatem dużą plastycznością. Dzięki swoim właściwościom fizycznym: małej gęstości  $2,7 \text{ Mg/m}^3$ , bardzo dobrej przewodności elektrycznej  $38 \text{ MS/m}$  i cieplnej  $230 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  oraz niskiej temperaturze topnienia  $933,39 \text{ K}$ , aluminium ma bardzo duże znaczenie przemysłowe, a jego rola w rozwoju techniki ciągle wzrasta [16-20]. Dodatkową zaletą metalu jest odporność na korozję w środowiskach obojętnych i utleniających, wynikającą z dużego powinowactwa aluminium do tlenu. Powierzchnia aluminium samorzutnie pokrywa się cienką, pasywacyjną warstwą  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , która zabezpiecza metal przed dalszym utlenianiem oraz działaniem wody,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , wielu kwasów organicznych i związków azotowych. Ze względu na amfoteryczny charakter tlenku, powierzchnia aluminium nie jest odporna na działanie wodorotlenków NaOH, KOH, kwasów beztlenowych HF, HCl oraz niektórych soli [16, 18].

Aluminium po obróbce plastycznej oraz wyżarzeniu jest metalem o stosunkowo niskich właściwościach wytrzymałościowych. Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  wynosi  $70 \div 120 \text{ MPa}$ , górna granica plastyczności  $R_e$  osiąga wartość  $20 \div 40 \text{ MPa}$  natomiast

wydłużenie  $A_{10}$  i przewężenie  $Z$  wynoszą odpowiednio  $30 \div 45\%$  i  $80 \div 95\%$ . Twardość aluminium wynosi  $15 \div 30$  HB [18].

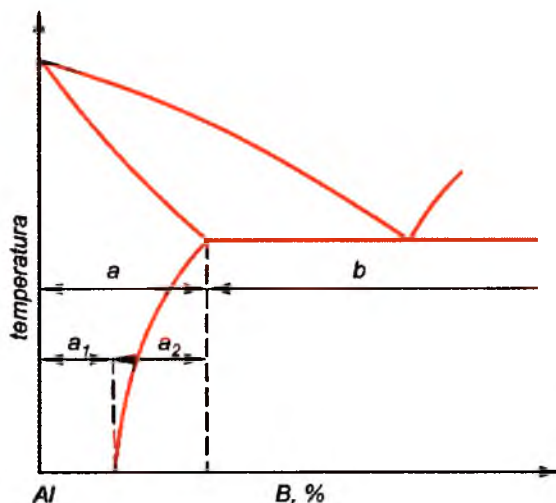
Niskie właściwości wytrzymałościowe czystego aluminium ograniczają zastosowanie tego metalu jako materiału konstrukcyjnego. Podniesienie właściwości mechanicznych aluminium, odbywa się przez stopienie metalu z dodatkami stopowymi, tworząc stopy aluminium, które charakteryzują się nawet kilkukrotnie większą wytrzymałością, zachowując przy tym dobre właściwości plastyczne [19]. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi w produkcji stopów aluminium są: Cu, Fe, Si, Mg, Mn, Zn [18, 19]. Pierwiastki te w różny sposób wpływają na właściwości wytrzymałościowe czystego aluminium (rys. 2.1). Stopy aluminium cechują się korzystnym parametrem konstrukcyjnym. Stosunek wytrzymałości do ich ciężaru właściwego jest dużo większy niż np. dla stali. Ten fakt w głównej mierze decyduje o szerokim zastosowaniu stopów aluminium w przemyśle.



Rys. 2.1. Wpływ niektórych pierwiastków na wytrzymałość stopów aluminium [18]

Aluminium jest metalem należącym do słabych rozpuszczalników, ponieważ z żadnym z pierwiastków układu okresowego nie tworzy roztworu stałego o znacznym zakresie stężeń [21]. Maksymalna rozpuszczalność składnika stopowego w aluminium w temperaturze eutektycznej, stanowi granicę podziału stopów (rys. 2.2).

Stopy aluminium, które po nagrzaniu do roztworu stałego mają jednofazową strukturę, są bardzo plastyczne i mogą być stosowane tylko w stanie przerobionym plastycznie (kucie, walcowanie, wyciskanie). Stopy, w których zawartość składników przekracza ich graniczną rozpuszczalność w aluminium, zawierają w swojej strukturze eutektykę, przez co są mało plastyczne i należą do stopów odlewniczych [19].



Rys. 2.2. Wykres równowagi stopów aluminium: a - stopy do obróbki plastycznej, b - stopy odlewnicze, a<sub>1</sub> - stopy nieobrabialne cieplnie, a<sub>2</sub> - stopy obrabialne cieplnie [19]

Stopy do przeróbki plastycznej to stopy, zawierające najczęściej: Mg, Mn lub Cu, Mg, Mn. Niektóre zawierają również dodatki: Si, Ni, Fe, Zn, Cr, Ti [18]. Stopy te należą do grup stopowych zawierających niewielką zawartość składnika stopowego  $Mg \leq 5\%$ ,  $Mn \leq 2\%$ ,  $Cu \leq 5\%$ , dzięki czemu zachowują dobre właściwości plastyczne. Zarówno Mg i Mn są pierwiastkami zwiększającymi właściwości wytrzymałościowe stopów aluminium, dlatego są stosowane praktycznie w każdym stopie aluminium. Na szczególną uwagę zasługują stopy zawierające  $2 \div 5\%$  Mg i  $0,1 \div 0,4\%$  Mn, zwane hydronalium (np. EN-AW-5251). Cechują się dobrą odpornością na korozję, są plastyczne, spawalne, odporne na zmęczenie oraz dają się łatwo obrabiać gładkościowo [16, 18]. Dodatkową zaletą tych stopów jest niewielka zawartość faz międzymetalicznych, co zwiększa podatność na anodowe utlenianie, przeprowadzane w celu otrzymania grubych i twardych warstw powierzchniowych odpornych na zużycie [22]. Niektóre stopy aluminium poddaje się utwardzaniu wydzieleniowemu, czyli procesowi przesycania i starzenia, po którym ich właściwości wytrzymałościowe są porównywalne z właściwościami wielu gatunków stali. Zastosowanie dla niektórych stopów (np. EN-AW-6060), odkształcenia plastycznego po okresie starzenia prowadzi do zwiększenia wytrzymałości nawet o 30% w stosunku do utwardzania wydzieleniowego bez odkształcenia [18].

Stopy odlewnicze, z uwagi na zwiększoną lejność spowodowaną obecnością w ich strukturze eutektyki, przeznaczone są zwykle do odlewów elementów o złożonych kształtach. Stopy odlewnicze mają niższe właściwości wytrzymałościowe niż stopy do

przeróbki plastycznej. Jest to spowodowane występowaniem w mieszaninie eutektycznej twardych i kruchych faz np. fazy międzymetalicznej. Najbardziej popularnymi stopami odlewniczymi są siluminy, czyli stopy aluminium z krzemem. Siluminy charakteryzują się dobrą lejnością, małym skurczem i nie wykazują skłonności do pękania. Wadą siluminów jest gruboziarnista struktura z pierwotnymi kryształami krzemu, co prowadzi do obniżenia właściwości mechanicznych stopu. Przeciwdziałanie tym niepożądanym efektom odbywa się przez stosowanie modyfikatorów lub przyspieszone chłodzenie. Siluminy podeutektyczne i eutektyczne modyfikuje się sodem, najczęściej w postaci NaF zmieszanego z NaCl i KCl. Dzięki tej operacji stopy krzepną jako podeutektyczne z dendrytycznymi wydzielinami roztworu  $\alpha$  (ubogiego w Si). W wyniku modyfikacji  $R_m$  rośnie z 110 ÷ 250 MPa,  $A_5$  z 1 ÷ 8%. Siluminy nadeutektyczne modyfikuje się za pomocą sodu, strontu lub fosforu, w wyniku czego następuje rozdrobnienie wydzielań. Oprócz siluminów do stopów odlewniczych zalicza się również stopy obrabialne cieplnie z Cu, Mg. Podeutektyczne stopy Al-Cu składają się z eutektyki  $\omega$ -CuAl<sub>2</sub> rozłożonej na granicach dendrytów roztworu stałego  $\omega$ . Stopy te mają dobrą lejność, ale stosunkowo niską wytrzymałość. Stopy Al-Mg cechują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznymi  $R_m = 240$  MPa,  $A_5 = 8\%$ , mają jednak gorszą lejność. Stopy Al-Si-Mg mają bardzo dobrą lejność i nadają się do obróbki cieplnej. Cechują się poza tym dobrą spawalnością i odpornością chemiczną [16, 18].

## 2.2. Powłoki tlenkowe wytwarzane na stopach aluminium

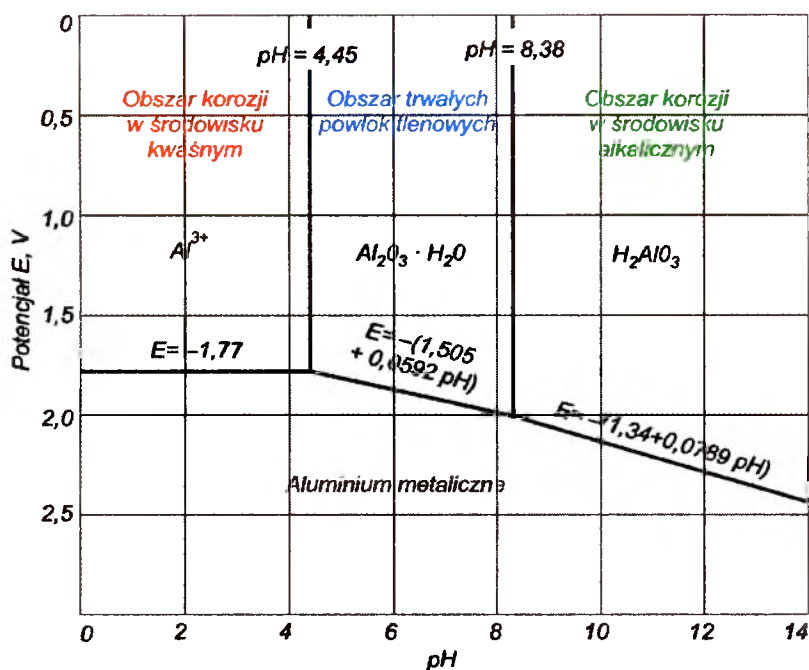
Tlenek aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  należy do najpopularniejszych materiałów ceramicznych stosowanych na pokrycia warstw wierzchnich elementów odpornych na korozję, wysoką temperaturę oraz zużycie ściernie. Otrzymywany jest głównie z wodorotlenków glinowych występujących w trzech odmianach trwałych: hydrargilit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bemit ( $\text{AlOOH}$ ), diaspor ( $\text{AlOOH}$ ) oraz w dwóch odmianach nietrwałych: bajeryt ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) i żel wodorotlenku glinowego.

Tlenek aluminium występuje w postaci amorficznej oraz kilku odmianach krystalicznych. Trwałą formą krystaliczną jest tylko odmiana  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , występująca w przyrodzie jako korund. Odmiana  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jest to najtrwalsza chemicznie postać krystaliczna, słabo reagująca z roztworami alkalicznymi i kwaśnymi. Krystalizuje w układzie heksagonalnym i odznacza się dużą twardością 9 stopni w skali Mohsa. Sztucznie otrzymuje się ją poprzez ogrzewanie w temperaturze 1273 K odmiany  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Temperatura topnienia wynosi 2323 K, a wrzenia 3573 K. Dzięki wysokiej twardości oraz dobremu przewodnictwu ciepła stosowana jest do wytwarzania materiałów ściernych i ogniotrwałych.

Odmiany o oznaczeniach  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$  stanowią formy przejściowe, których struktury zależą od warunków obróbki cieplno-chemicznej wodorotlenków glinowych. Odmiana  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  krystalizuje w układzie regularnym jako biały higroskopijny proszek, nierozpuszczalny w wodzie natomiast rozpuszczalny w mocnych kwasach. Przy ogrzewaniu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powyżej 1173 K zaczyna się przemiana w  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , która w pełni przebiega przy 1473 K. Odmiana  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  powstaje przy rozkładzie sześciowodnego chlorku glinowego  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 523 K. Jest to najprawdopodobniej odmiana bezpostaciowa, która podczas dalszego ogrzewania przy temperaturze 923 K przechodzi w odmianę  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , natomiast w temperaturze 1223 K w odmianę  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Odmiana  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nie stanowi odmiany czystego tlenku, jest związkiem chemicznym tlenku aluminium z tlenkami alkali w postaci  $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  lub tlenkami metali ziem alkalicznych  $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Odmianę  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  można otrzymywać sztucznie przez prażenie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  z fluorkami w temperaturze 1253 K. Podczas ogrzewania odmiany  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze 1873 K przechodzi w odmianę  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6, 17].

Powierzchnia aluminium i jego stopów w kontakcie z atmosferą samorzutnie pokrywa się pasywacyjną warstwą tlenku aluminium. Ta bardzo cienka oraz szczelna warstwa tlenkowa o grubości  $0,001 \div 0,1 \mu\text{m}$  izoluje metal przed kontaktem ze

środowiskiem, zabezpieczając jego powierzchnię przed dalszym utlenianiem [23]. Według wykresu C. Groota i R. M. Peekema (rys. 2.3), dzieje się tak tylko w obszarze trwałych powłok tlenkowych o wartości  $pH$   $4,45 \div 8,38$ , gdy powierzchnia aluminium pokrywa się trwałą warstwą bemitu. W środowiskach silnie kwaśnych lub silnie zasadowych korozja aluminium następuje dość szybko, prowadząc do utraty masy materiału i obniżenia jego właściwości mechanicznych. Przejście powierzchni aluminium ze stanu pasywnego w stan aktywny odbywa się również bardzo często w wyniku pęknięć cienkiej warstwy tlenkowej wytwarzanej na elementach aluminiowych poddawanych naprężeniom [24, 25].



Rys. 2.3. Zależność potencjału aluminium od wartości  $pH$  środowiska w temp. 298 K [26]

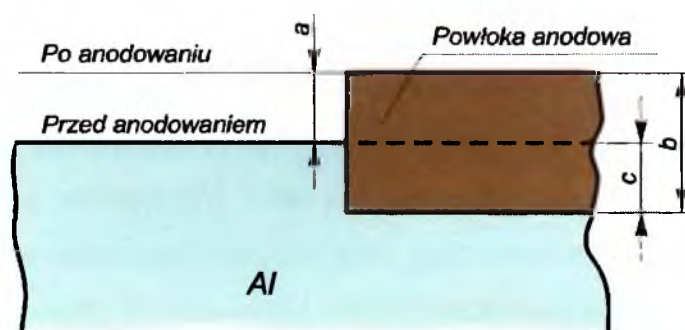
W celu zapewnienia należytej ochrony powierzchni aluminium, prowadzono liczne prace nad zwiększeniem grubości powłoki tlenkowej. Cel ten osiągnięto stosując różnorodne metody, otrzymując przy tym różne właściwości warstwy tlenkowej.

Jedną z pierwszych metod zwiększenia grubości naturalnej warstwy pasywacyjnej stopów aluminium było wyżarzanie. Ta obróbka cieplna powodująca zmianę struktury, przeprowadzana głównie celem zwiększania wytrzymałości mechanicznej metalu, powoduje jednocześnie przyspieszony wzrost warstwy  $Al_2O_3$ . Niestety efekty zastosowania tej metody są nieznaczne, ponieważ grubość warstwy tlenkowej aluminium poddanego wyżarzaniu zwiększa się niewiele i wynosi około 0,2  $\mu m$ .

Kolejna z metod wytwarzania grubszej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to metoda bemitowa, polegająca na długotrwałym działaniu pary wodnej na powierzchnię aluminium. Wytwarza się wówczas rozpuszczalny wodorotlenek  $\gamma\text{-AlOOH}$ , nie mający żadnego znaczenia ochronnego powierzchni, który w drugiej kolejności przechodzi w nierozpuszczalną odmianę  $\gamma\text{-AlOOH}$ , będącą właściwą warstwą ochronną. Ze względu jednak na bardzo długi czas przechodzenia odmiany rozpuszczalnej w odmianę nierozpuszczalną oraz wytwarzanie warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grubości  $1 \div 2 \mu\text{m}$  zaniechano stosowania metody bemitowej w celach ochrony powierzchni aluminium i jego stopów [26].

Następną z metod zwiększenia grubości warstwy tlenkowej aluminium jest metoda Modified Bouver-Vogel. Metoda MBV, stosująca chromiany w roztworach utleniaczy pozwala na wytworzenie warstwy tlenkowej o grubości  $2 \div 3 \mu\text{m}$  [23, 26]. Grubość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywanego metodą MBV jest również niewystarczająca na zabezpieczenie powierzchni części aluminiowych pracujących w środowiskach narażających je na korozję.

Z analizy powyższych metod wynika, że aby otrzymać odpowiednio grubą warstwę tlenku aluminium należy zastosować proces przebiegający w środowiskach o wartościach  $\text{pH}$  leżących poza zakresem trwałych powłok tlenkowych (rys.2.3). Najbardziej skuteczną metodą ochrony powierzchni metalu okazała się elektrochemiczna metoda anodowego oksydowania i anodowania twardego. Istotą procesu anodowego oksydowania jest fakt, że kształtowanie powłoki następuje kosztem ubytku podłoża, przechodząc w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 2.4). Takie usytuowanie powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tłumaczy jej bardzo dobrą adhezję do podłoża.



Rys. 2.4. Usytuowanie powłoki tlenkowej w stosunku do powierzchni aluminium przed anodowaniem: a - przyrost powłoki, b - grubość powłoki, c - ubytek metalu [6]

Metody te pozwalały na wytwarzanie warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubościach odpowiednio  $8 \div 20 \mu\text{m}$  dla anodowego oksydowania oraz  $30 \div 50 \mu\text{m}$  dla anodowania twardego [26].

Warstwy tlenku aluminium wytwarzane tymi metodami charakteryzują się specyficzną, amorficzną strukturą [27]. Powłoki o takiej strukturze w połączeniu z bardzo dobrą adhezją do podłoża oraz wysoką twardością [28], nie tylko skutecznie chronią powierzchnię aluminium przed korozją [23, 29-30], ale mogą być stosowane dla licznych aplikacji w wielu dziedzinach techniki. Proces elektrochemicznego utleniania aluminium i jego stopów mimo, iż został opracowany w latach dwudziestych ubiegłego stulecia w dalszym ciągu należy do najbardziej optymalnych oraz najczęściej stosowanych procesów ochrony powierzchni aluminiowych.

Wraz z rozwojem inżynierii powierzchni metali zaczęto stosować nowoczesne techniki ochrony powierzchni aluminium. Metody te jednak mają na celu nie tyle wytwarzanie warstwy tlenkowej na aluminium, co nanoszenie na powierzchnie obrabiane warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub warstw kompozytowych z udziałem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Chemiczne osadzanie warstw z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition), polega na redukcji chemicznej składników atmosfery gazowej, prowadząc do utworzenia fazy stałej na obrabianej powierzchni. Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane tą metodą mogą być otrzymywane zarówno przy ciśnieniu atmosferycznym (Atmospheric-Pressure Chemical Vapour Deposition) jak i przy ciśnieniu obniżonym (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Powyższe metody mogą być również dodatkowo aktywowane plazmą (Plasma Activated Chemical Vapour Deposition) względnie prądami wysokiej częstotliwości [31]. W konwencjonalnej metodzie CVD temperatura procesu wynosi około 1273 K, dlatego nanoszenie ochronnych warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tą metodą przeznaczone jest głównie na podłoża z węglików spiekanych. Warstwy  $\kappa$  lub  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoszone są na powierzchnie obrabiane z fazy gazowej, z reagentów nieorganicznych:  $\text{AlCl}_3$ - $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$  [32] lub  $\text{AlCl}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}$  [33]. Optymalna grubość warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanej metodą CVD wynosi około 5  $\mu\text{m}$ , ale ze względu na wysoką twardość do 4000 HV [34], stosowana jest na pokrycia płytek wielostrzowych węglików spiekanych, które są obecnie najczęściej stosowanymi narzędziami skrawającymi. W celu zwiększenia szybkości narastania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stosuje się metodę (Metalorganic Chemical Vapor Deposition), w której jako reagent stosuje się  $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)$ . Zastosowanie tej metody pozwala na obniżenie temperatury syntezy warstwy do 1073 K oraz zmniejszenie chropowatości warstwy [35, 36].

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Physical Vapour Deposition) polega na krystalizacji par metali na obrabianej powierzchni. Celem procesu jest wytwarzanie cienkich warstw modyfikujących obrabiane powierzchnie, a połączenie naniesionej powłoki na podłożę ma charakter adhezyjny. Niemal we wszystkich metodach PVD



osadzana na podłożu powłoka powstaje ze strumienia zjonizowanej plazmy kierowanej elektrycznie na stosunkowo zimne podłoże. Metoda osadzania powłok z plazmy nosi nazwę (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition), a metoda osadzania jonowego (Ion Assisted Physical Vapour Deposition) [31]. Nakładanie powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na obrabiany materiał można realizować stosując metodę natryskiwania stopionego w łuku elektrycznym proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ , stosując plazmę wodorowo-argonową. Grubość warstwy ceramicznej wytwarzanej tą metodą wynosi 200  $\mu\text{m}$ . Dodatkowe wyżarzanie amorficznej powłoki w temperaturze 1423 K, powoduje powstawanie drobnokrystalicznej płytkowej fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [37], charakteryzującej się wysoką twardością. Jednym z najnowszych zastosowań natryskiwania plazmowego jest nakładanie powłok na powierzchnie cylindrów w aluminiowych blokach silników za pomocą plazmowego pistoletu obrotowego [38-40]. Innym zastosowaniem natryskiwania plazmowego są powłoki zawierające smar stały [41-42], pozwalające na obniżenie współczynnika tarcia. Stosując metodę natryskiwania plazmowego z mieszaniny proszków tlenku glinu i fluorku wapnia można uzyskać kompozytową powłokę  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2/\text{BaF}_2$ , której matryce stanowi  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$  zawierający fazę smarową [43].

Ochronę stopów aluminium metodą laserową realizuje się głównie poprzez umacnianie warstwy wierzchniej falą uderzeniową generowaną impulsem laserowym [44] lub poprzez zmiany strukturalne wywołane nadtopianiem laserowym powierzchni stopu, a następnie szybkim chłodzeniu [45]. Metody te mają na celu zwiększenie odporności na korozję oraz zużycie ściernie stopów. Obróbka laserowa używana jest także do przetapiania powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoszonych metodą natryskiwania plazmowego. Przetapianie powstałej w warunkach natryskiwania plazmowego metastabilnej, polimorficznej postaci  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prowadzi do przemiany fazowej, której konsekwencją jest wzrost udziału stabilnej termodynamicznie fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , kosztem dominującej fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Przemiana  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wiąże się jednak z ryzykiem wystąpienia w temperaturze 1173 K znacznego skurczu, wynikającego z różnych gęstości fazy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Skurcz ten może stanowić poważne zagrożenie dla funkcji ochronnych powłoki [46].

Coraz popularniejszym sposobem zabezpieczenia podłoża metali przed niekorzystnym, utleniającym działaniem środowiska jest nanoszenie powłok ceramicznych metodą zol-żel [47-49]. Zol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sporządza się przez rozpuszczanie triizopropanolanu aluminium w wodzie o temperaturze 368 K, a następnie zakwaszanie kwasem azotowym i wytrzymanie kilka godzin w temperaturze 363 K. Zolowe warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można nakładać na oczyszczone powierzchnie metodą zanurzeniową. Amorficzna struktura

warstwy wypalona w temperaturze 1073 K, krystalizuje jako odmiana  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , która pozostaje trwała do 1273 K [50].

Wybór metody zabezpieczania powierzchni aluminium i jego stopów, w głównej mierze zależy od ich przeznaczenia. Celem niniejszej pracy była modyfikacja powłoki tlenku aluminium przeznaczonej na skojarzenia ślizgowe pracujące w warunkach tarcia technicznie suchego. Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przeznaczone do skojarzeń ślizgowych wytwarzane są metodą anodowania twardego stopu aluminium. Z tego powodu w dalszej części rozdziału skupiono się wyłącznie na warstwach  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych metodą elektrochemiczną.

*Anodowe oksydowanie* aluminium jest jedną z metod elektrochemicznego wytwarzania warstwy tlenkowej na powierzchni metalu lub jego stopów. Przeprowadza się je głównie w celach ochronnych i dekoracyjnych w elektrolitach kwasów:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{COOH})_2$  oraz w celach elektroizolacji w roztworze kwasu  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i jego soli. W procesach tych powierzchnia metalu, na której tworzy się warstwa tlenkowa stanowi anodę. Podczas przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit, na anodzie zachodzi reakcja utleniania, w wyniku której tworzy się tlenek metalu, co można przedstawić w ogólnej postaci równaniem [51]:



natomiast na katodzie zachodzi reakcja redukcji, w wyniku której wydziela się wodór zgodnie z ogólnym równaniem:



Proces anodowego oksydowania, jak każdy proces elektrolityczny przebiega zgodnie z prawem Faradaya, według którego ściśle określona ilość elektryczności powoduje przemianę aluminium w ściśle określoną ilość jego tlenku.

Według teoretycznych obliczeń, do wytworzenia powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości  $1 \mu\text{m}$  na powierzchni  $1 \text{ dm}^2$  konieczne jest przepuszczenie przez układ prądowy elektryczności wynoszącej  $0,049 \text{ Ah}$ . Ze względu jednak na fakt, że powłoka tlenkowa nie jest jednorodna, lecz zawiera pewną ilość uwodnionego tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{AlOOH}$ , dla wytworzenia którego teoretyczny rozkład prądu wynosi  $0,042 \text{ Ah}/\mu\text{m} \cdot \text{dm}^2$ , przyjmuje się, że teoretyczna ilość elektryczności potrzebna do wytworzenia powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grubości  $1 \mu\text{m}$  na powierzchni  $1 \text{ dm}^2$  waha się w granicach  $0,042 \div 0,049 \text{ Ah}$  [26].

W zależności od rodzaju elektrolitu, w którym jest prowadzony proces elektrolizy zawsze pewna ilość wytwarzanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zostaje rozpuszczona przez elektrolit. W związku z tym jego ilość osadzona na powierzchni aluminium nie będzie odpowiadała teoretycznym obliczeniom. W. Schenk, cytowany przez Biestka, Webera [26, 52] przyjął miano stopnia skuteczności anodowej, dla określenia stosunku ilości elektryczności zużytej na wytworzenie powłoki tlenkowej do jej rzeczywistej ilości, która spowodowała utlenienie powierzchni aluminium. Wartość stopnia skuteczności anodowej (tab. 2.1), zależy od rodzaju elektrolitu, jego temperatury oraz od gęstości prądu anodowania.

Tabela 2.1. Wartość stopnia anodowej skuteczności różnych elektrolitów [26]

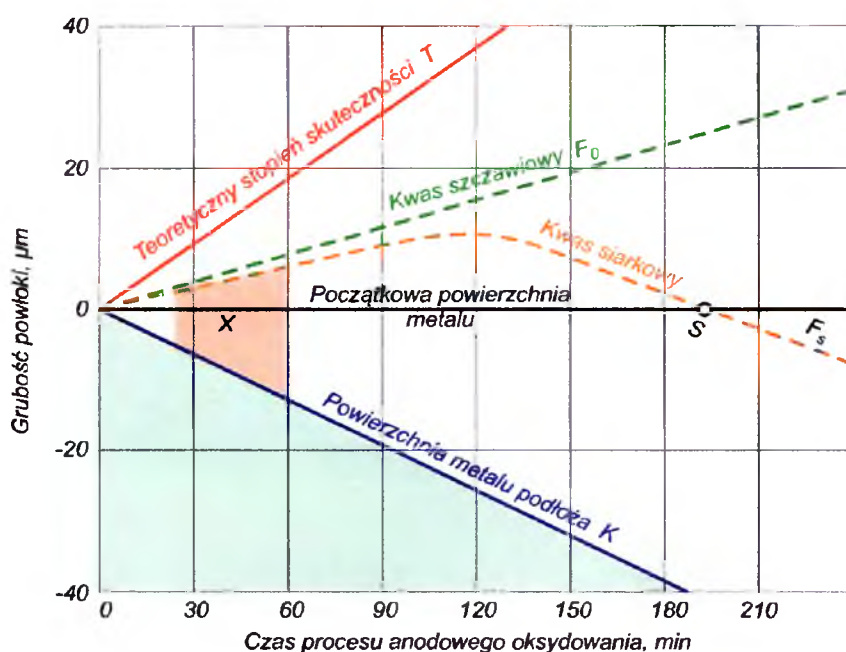
Rodzaj elektrolitu	Gęstość prądu [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	Temperatura [K]	Stopień anodowej skuteczności [%]
15 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,3	298	79,4 ÷ 63,8
3 % $(\text{COOH})_2$	1,3	295 ÷ 303	69,8 ÷ 50,3
3 % $\text{H}_2\text{CrO}_4$	cykl Bengougha	313	45,9
9 % $\text{H}_2\text{CrO}_4$	ok. 0,33	308	52,4

Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane w procesie anodowego utleniania można otrzymywać tylko w roztworach elektrolitów, których aniony zawierają konstytucyjnie związany tlen np:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{COO})_2^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ . Najbardziej odpowiednimi są elektrolity, w których powierzchnia aluminium rozpuszcza się niezbyt gwałtownie, a tlenek aluminium tylko nieznacznie. Warunki takie spełniają roztwory elektrolitów kwasów nieorganicznych:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oraz kwasów organicznych:  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  [51]. Przy wytwarzaniu elektrolitów należy zawsze używać wody demineralizowanej, nie zawierającej jonów  $\text{Cl}^-$ . Używanie wody zawierającej zanieczyszczenia powoduje pogorszenie parametrów prądowych, które mogą prowadzić do wytwarzania wadliwych powłok lub mogą całkowicie uniemożliwić proces anodowania.

Jedną z głównych właściwości elektrolitów przeznaczonych do anodowego utleniania jest ich odpowiednia zdolność wtórnego rozpuszczania. Określa ona szybkość, z jaką elektrolit rozpuszcza wytworzoną powłokę tlenkową. W. Herrmann [26, 53] sklasyfikował elektrolity przeznaczone do anodowego utleniania na trzy grupy: elektrolity o dużej, średniej i małej zdolności wtórnego rozpuszczania. Do klasy I zaliczył elektrolity

w skład których wchodzi: HCl, NaOH, KOH, do klasy II zaliczył elektrolity w skład których wchodzi:  $H_2SO_4$ ,  $(COOH)_2$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_3PO_4$ , natomiast do klasy III, o najmniejszej zdolności wtórnego rozpuszczania zaliczył elektrolity w skład których wchodzi:  $H_3BO_3$  oraz  $(NH_4)_3BO_3$ . Proces anodowego utleniania przeprowadza się zazwyczaj w elektrolitach o średniej zdolności wtórnego rozpuszczania. Elektrolity klasy I używane są do trawienia aluminium w procesie przygotowania powierzchni przed anodowaniem lub służą do elektrolitycznego polerowania aluminium, natomiast elektrolity klasy III używane są w procesach wykończeniowych np. uszczelniania powłoki tlenkowej.

Różną zdolność wtórnego rozpuszczania warstwy tlenkowej, można również zauważyć wśród elektrolitów zaliczonych do jednej klasy (rys. 2.5). Kwas  $(COOH)_2$  wykazuje inny charakter wtórnego rozpuszczania warstwy  $Al_2O_3$  niż kwas  $H_2SO_4$ .



Rys. 2.5. Przebieg zmian grubości podłoża i zewnętrznej powierzchni powłoki podczas formowania anodowych powłok tlenkowych w roztworach kwasu szczawowego i siarkowego. Gęstość prądu ok.  $1,6 \text{ A/dm}^2$ , x - technologiczny zakres powłok dla kwasu siarkowego [26]

Krzywa wzrostu grubości powłoki tlenkowej  $F_o$  przebiega liniowo w sposób proporcjonalny do czasu procesu anodowego oksydowania. Wynika z tego, że przy zachowaniu odpowiednich parametrów procesu można wytworzyć w elektrolitach  $(COOH)_2$  powłoki o dużych grubościach. Zupełnie inny charakter wzrostu grubości

powłoki tlenkowej prezentuje krzywa  $F_s$ . Początkowo wzrost ten jest również liniowy, jak w przypadku krzywej  $F_o$ , a następnie zachodzi zahamowanie dalszego wzrostu i powłoka nie narasta w trakcie dalszego procesu. W punkcie  $S$  grubość powłoki wytwarzanej w elektrolicie  $H_2SO_4$  tylko pozornie uzyskuje swoją początkową wartość. Ze względu na fakt, że kształtowanie powłoki następuje kosztem ubytku masy podłoża, które zmienia się w  $Al_2O_3$  [6], grubość powłoki wyrażana jest wielkością różnicy rzędnych między krzywymi  $F_s$ ,  $F_o$  a krzywą  $K$ . Zahamowanie wzrostu grubości powłoki wytwarzanej w  $H_2SO_4$  można tłumaczyć nie tylko większą zdolnością wtórnego rozpuszczania powłoki przez elektrolit, ale także większą zdolnością hydratacji powłoki. W momencie gdy  $Al_2O_3$  osiągnie pewną grubość, w obszarze wzrostu powłoki zaczyna się wydzielać duża ilość ciepła powodującego przyspieszenie procesu hydratacji i zahamowanie narastania powłoki.

Wydzielanie ciepła w obszarze wzrostu powłoki należy tłumaczyć z jednej strony egzotermiczną reakcją aluminium z kwasem, natomiast z drugiej ciepłem Joule'a, powstałego na skutek oporności słupa elektrolitu zalegającego w porach usytuowanych pomiędzy włóknami tlenku [26]. Ilość wydzielanego ciepła na anodzie zależy w głównej mierze od parametrów prądowych (tab. 2.2).

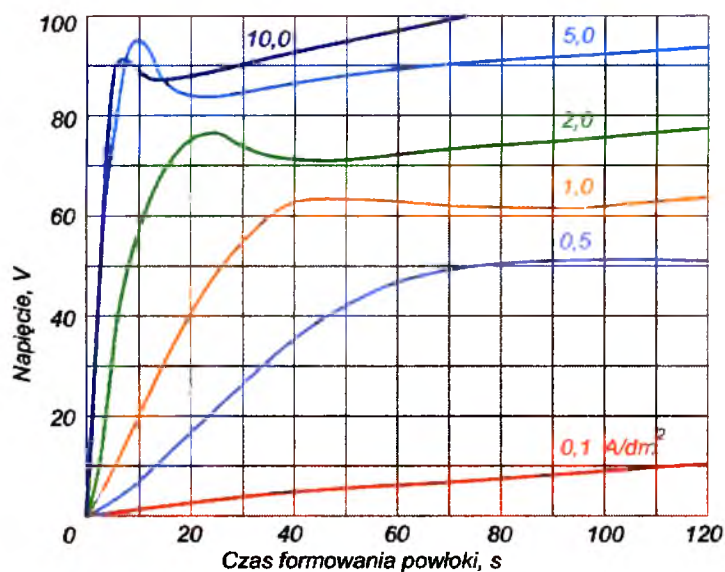
Tabela 2.2. Efekt cieplny reakcji anodowego oksydowania aluminium [26]

Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Wzrost temperatur przy anodzie [K]	
	z mieszaniem	bez mieszania
1,25	1,0	5,3
2,5	2,1	9,3
5,0	4,5	15,3

Tworzenia powłoki  $Al_2O_3$  jest mechanizmem dość złożonym, wynikającym z szeregu różnych procesów i reakcji, których występowanie nie jest do końca wyjaśnione.

Formowanie warstwy  $Al_2O_3$  w procesie elektrochemicznym może być prowadzone stosując metody wykorzystujące prąd stały: stałoprądowe, stałonapięciowe, pulsowe oraz prąd zmienny i zmienny nałożony na stały. Anodowanie prądem stałym jest najbardziej rozpowszechnioną metodą utleniania powierzchni aluminium. Przy anodowaniu stałoprądowym w kwasie siarkowym, proces prowadzi się w elektrolicie zawierającym 5 ÷ 22% kwasu siarkowego, w temperaturach 283 ÷ 295 K oraz gęstości prądu

0,5 ÷ 2,5 A/dm<sup>2</sup> w czasie do 1h. W procesie stałoprądowym, obserwuje się charakterystyczny przebieg zmian napięcia w układzie elektrolizera (rys. 2.6).



Rys. 2.6. Zmiany napięcia w czasie anodowego oksydowania przy stałych gęstościach prądu; 2 % roztwór kwasu szczawiowego, prąd stały, temp. 290 ÷ 291 K [26]

Napięcie początkowo wzrasta do pewnej wartości maksymalnej, zwanej napięciem krytycznym, a następnie po osiągnięciu minimum znowu wzrasta. Wzrost ten jednak nie jest już tak szybki jak w pierwszej fazie formowania warstwy. Wartość napięcia krytycznego maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia elektrolitu, rośnie z kolei wraz ze wzrostem gęstości prądu. Przyczyną tego są procesy zachodzące na styku warstwy zaporowej i tworzącej się warstwy właściwej.

Anodowanie stałonapięciowe jest procesem mniej upowszechnionym niż metoda utleniania przy stałej gęstości prądu. Przy stałym napięciu gęstość prądu na anodzie szybko maleje i przechodząc przez ostro zaznaczone minimum dalej powoli rośnie. Przy anodowaniu stałonapięciowym w kwasie chromowym, proces prowadzi się w elektrolicie zawierającym 90 g kwasu chromowego na litr elektrolitu, w temperaturach 308 ÷ 313 K oraz napięciu 40 V w czasie 0,5 ÷ 1 h. Gęstości prądu wynoszą wówczas 0,3 ÷ 0,8 A/dm<sup>2</sup>. Grubości powłok uzyskanych tą metodą wahają się 3 ÷ 8 μm [26].

Zastosowanie metody pulsowej w procesie anodowego utleniania ułatwia desorpcje produktów gazowych na zewnętrznej powierzchni warstwy oraz poprawia migrację reagentów w kanalikach porów tlenku, co prowadzi do zmniejszenia chropowatości, uzyskując bardziej zwartą mikrostrukturę powłok tlenkowych [54].

Prowadzenie procesu anodowania z wykorzystaniem prądu zmiennego i zmiennego nałożonego na stały wykorzystywana jest głównie przy oksydowaniu czystego lub niskostopowego aluminium (poniżej 1% dodatków stopowych). Dobre rezultaty otrzymuje się przy stosunku napięć: 1 V prądu zmiennego ÷ 0,5 V prądu stałego. Stopy o większej zawartości dodatków stopowych oksyduje się początkowo przy użyciu prądu zmiennego a następnie obydwu rodzajów prądu. Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskane tą metodą odznaczają się niską porowatością [26].

*Anodowanie twarde* to proces anodowego oksydowania przeprowadzany w celu zwiększania odporności powłoki na ścieranie. Metoda anodowania twardego przyczyniła się do nowych zastosowań stopów aluminium w skojarzeniach ślizgowych. Pierwsze anodowe powłoki twarde (APT), zostały wytworzone w elektrolicie kwasu  $(\text{COOH})_2$  o stężeniu 3 ÷ 5%, przy gęstości prądu 1 ÷ 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  w temperaturze 276 ÷ 278 K, uzyskując powłoki grubości 60  $\mu\text{m}$ . W późniejszych latach zaczęto stosować do wytworzenia APT elektrolit kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o różnych stężeniach. W metodzie MHC stosowano 166 g 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na litr elektrolitu o temperaturze 273 ÷ 278 K. Początkowa gęstość prądu w tej metodzie wynosi 2 ÷ 3  $\text{A}/\text{dm}^2$  i zmniejsza się w czasie, wraz ze wzrostem rozpuszczającego się w elektrolicie aluminium. Stosując metodę MHC elektrolit musi być intensywnie mieszany lub nasycany  $\text{CO}_2$  w postaci „suchego lodu”, celem utrzymania niskiej temperatury [55]. Metoda Hardes opracowana przez W. J. Campbella polega na anodowaniu aluminium w mocno oziębionych elektrolitach przepływających z dużą prędkością względem utlenianego metalu. Proces przeprowadza się w 6% roztworze  $(\text{COOH})_2$  z nałożonym prądem zmiennym na prąd stały. W procesie tym uzyskuje się mało porowate powłoki, charakteryzujące się dużą twardością i grubością do 0,1 mm [26]. Metoda Sanford służy do wytwarzania twardych powłok w elektrolicie z dodatkiem specjalnych modyfikatorów zmniejszających jego wrażliwość na jony miedzi i żelaza. Do elektrolitu zawierającego 5 ÷ 7% objętości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dodaje się 3 ÷ 6% objętości ekstraktu, niewielką ilość zwilżacza do 1% objętości elektrolitu oraz 7% objętości metanolu w celu zapobiegania zamarznięcia elektrolitu. Proces anodowania twardego metodą Sanford przeprowadza się w temperaturach 260,8 ÷ 263,6 K przy gęstości prądu 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  [56].

Anodowanie twarde przeprowadzane w kwasie  $(\text{COOH})_2$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wymaga intensywnego chłodzenia elektrolitu, co generuje wzrost kosztów prowadzonego procesu oksydowania metalu [57]. Konieczność ta jest spowodowana wydzielaniem się znacznej ilości ciepła pochodzącego od egzotermicznej reakcji, wywołanej wzrostem oporności

elektrycznej ceramicznej powłoki tlenkowej w trakcie jej tworzenia. Próby wytwarzania powłok tlenkowych o zwiększonej odporności na ścieranie w kwasach:  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , stosując wyższe temperatury, kończyły się otrzymywaniem bardzo porowatych powłok o małej adhezji do podłoża. Rozwiązaniem problemu intensywnego chłodzenia układu jest zastosowanie mechanizmu obrony powłoki przed agresywnym działaniem elektrolitu w celu niedopuszczenia do wtórnego rozpuszczania tlenku spowodowanego wzrostem temperatury.

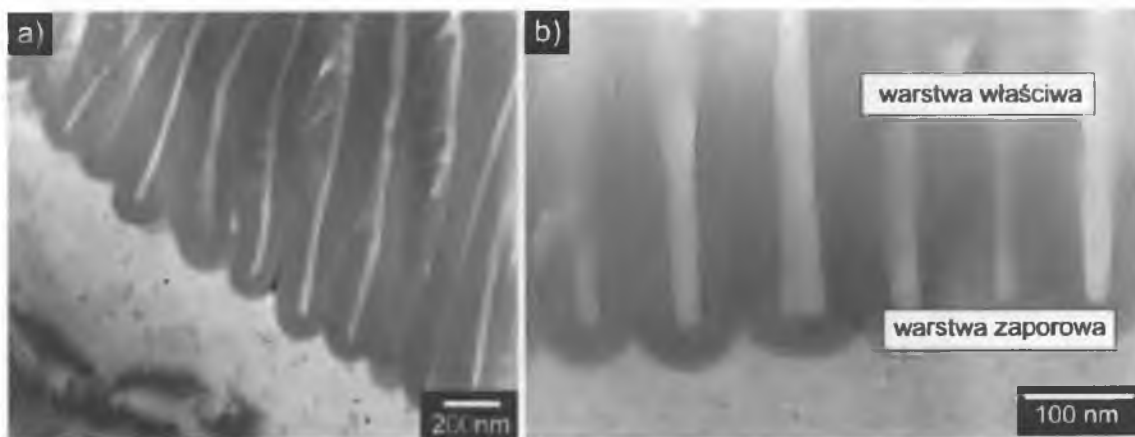
Efekt taki można osiągnąć poprzez modyfikowanie elektrolitu powierzchniowo-aktywnymi substancjami organicznymi, które blokują dostęp agresywnego środowiska do powłoki i hamują proces jej wtórnego rozpuszczania [58-61]. Funkcje takich substancji mogą pełnić organiczne kwasy dikarboksylowe, które posiadają w swojej budowie łańcuch alifatyczny o różnej długości [6]. Metoda anodowania twardego stopów aluminium przeprowadzana w elektrolitach trójskładnikowych:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{COOH})_2 + \text{kw. organiczny}$ , pozwala na otrzymywanie twardych powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dla zastosowań tribologicznych. Sterowanie parametrami procesu pozwala w określonych granicach na programowanie wybranych właściwości użytkowych powłok [58, 62].

Właściwości powłok tlenkowych otrzymywanych metodą elektrolityczną zależą od parametrów procesu anodowego oksydowania lub anodowania twardego. Do głównych parametrów procesu zalicza się: gęstość prądu, temperaturę elektrolitu oraz czas trwania procesu, chociaż nie bez znaczenia są również: rodzaj elektrolitu oraz rodzaj stopu, który jest poddawany anodowaniu.

**Struktura** powłoki tlenkowej jest podstawowym czynnikiem określającym jej właściwości. Powłoki otrzymywane metodą elektrolityczną mogą przyjmować różne rodzaje struktur: odtwarzającą strukturę podłoża, kolumnową lub włóknistą, drobnoziarnistą nieuporządkowaną [6].

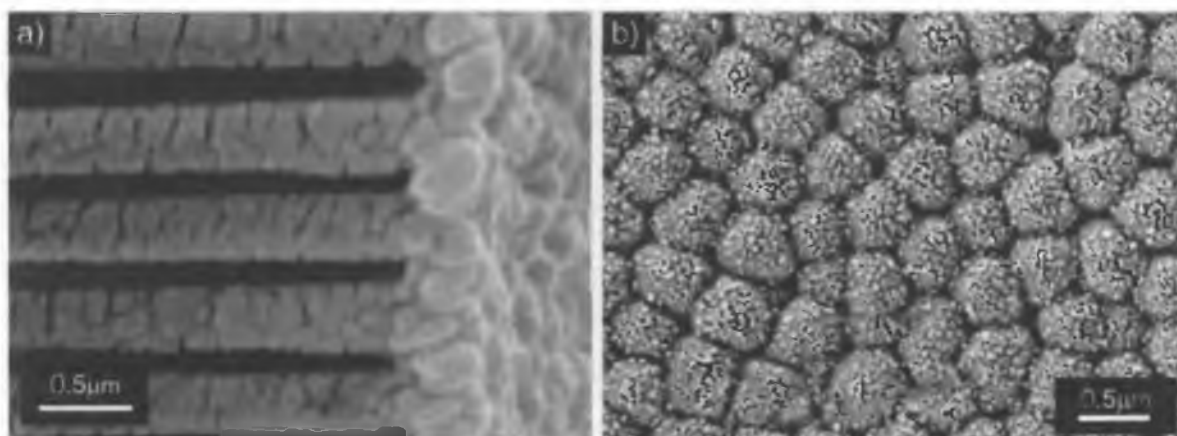
Struktura powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  składa się z dwóch warstw: cienkiej, zaporowej warstwy przylegającej bezpośrednio do metalu, oraz wierzchniej warstwy właściwej (rys. 2.7). Warstwa ta wykazuje kolumnowo-włóknistą strukturę, zorientowaną wzdłuż kierunku narastania powłoki wskutek wpływu pola elektrycznego. Włókna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są ułożone w stosunku do siebie w sposób równoległy, tworząc pomiędzy sobą wolne przestrzenie, będące kanałem dla migracji jonów tlenu łączących się z materiałem anody w procesach elektrycznych i chemicznych. Zarówno średnice włókien jak wymiary przestrzeni między włóknami zależą od zastosowanych w procesie anodowania parametrów [6, 58, 63].





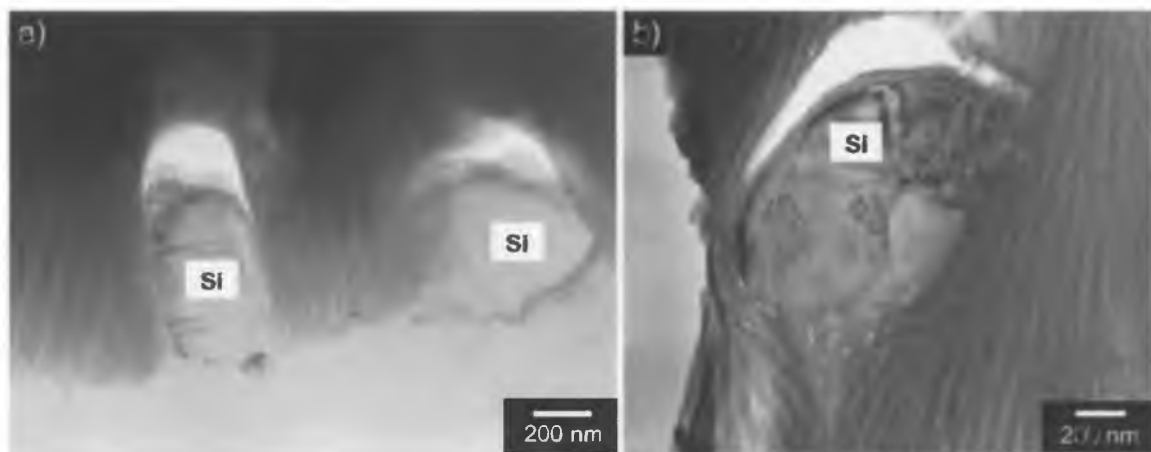
Rys. 2.7. Struktura powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytworzonej w elektrolicie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: temperatura 273 K, gęstość prądu 4,2 A/dm<sup>2</sup>, a - podłoże Al-Si10%, b - podłoże Al 99,8% [63]

Warstwa zaporowa (rys. 2.8) jest warstwą, która formuje się jako pierwsza w procesie elektrolizy, jest nieporowata i przewodzi prąd tylko w jej cieńszych miejscach lub w miejscach o nieprawidłowej strukturze. Jej grubość nie przekracza 0,5 ÷ 2% ogólnej grubości powłoki. Grubość warstwy zaporowej jest funkcją napięcia formowania i wynosi 14 Å/V, jeżeli nie zachodzi proces wtórnego rozpuszczania. Grubość warstwy zaporowej zależy w głównej mierze od rodzaju i stężenia elektrolitu, a w bardzo niewielkim stopniu od temperatury i gęstości prądu. Przy wzroście stężenia następuje spadek grubości warstwy, którego minimum przypada na 35% stężenie kwasu siarkowego w elektrolicie. Przy stężeniu 90% kwasu siarkowego w elektrolicie grubość warstwy zaporowej spada do znikomo małej wartości [26, 64].



Rys. 2.8. Struktura powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytworzonej w elektrolicie (COOH)<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O o temperaturze 308 K, przy gęstości prądu 0,7 A/dm<sup>2</sup>, a - powłoka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z warstwą zaporową, b - warstwa zaporowa [64]

Równoległe ułożenie włókien powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 2.8 a) otrzymuje się tylko w przypadku zastosowania podłoża wysokiej czystości. Stosowanie stopów aluminium o dużej ilości dodatków stopowych jako podłoża powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , powoduje zniekształcenie struktury tlenku. W tym przypadku włókna lub całe grupy włókien układają się w sposób nieregularny i skierowane są pod różnymi kątami. Wydzielenia stopowe występujące na granicy podłoże-warstwa powodują lokalne zmiany grubości powłoki tlenkowej. Zmiany te są wynikiem miejscowo różnej prędkości procesu anodowania. Między drobnymi wydzieleniami stopu anodowanie przebiega szybciej, powodując obudowanie wydzieleni tworzącym się tlenkiem aluminium (rys. 2.9). W przypadku gdy na granicy tworzenia się powłoki występują w podłożu większe skupiska wydzieleni, wzrost powłoki zostaje opóźniony, powodując miejscowe zmniejszenie grubości powłoki lub występowanie mikropęknięć [22, 27, 63].



Rys. 2.9. Struktura powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej na podłożu stopu Al-Si10% w elektrolicie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o temperaturze 273 K, przy gęstości prądu  $4,2 \text{ A/dm}^2$ , a - w czasie 25 min., b - w czasie 50 min [63]

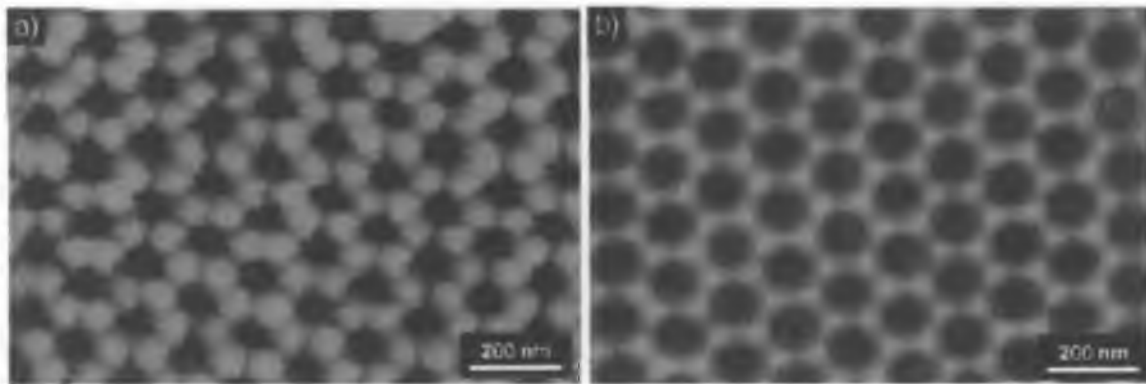
**Struktura fazowa** powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywanej metodą elektrochemiczną przez wiele lat wzbudzała kontrowersje. Wielu autorów uważa, że powłoka tlenkowa składa się z bezwodnego amorficznego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bądź fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lub  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ , która jest przejściową formą pomiędzy amorficznym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i fazą  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Harrington i Nelson [65] twierdzili, że powłoki formowane w roztworach kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $(\text{COOH})_2$  mają strukturę amorficzną. Edwards i Keller [66] stwierdzili, że powłoka wytwarzana w roztworze kwasu borowego przy wysokich napięciach ma strukturę krystaliczną  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Trilland i Tartian [67] uważali, że powłoki formowane w kwasie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mają w wierzchniej warstwie

krystaliczną strukturę złożoną z mieszaniny monohydratu i  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , natomiast warstwa dolna ma budowę amorficzną.

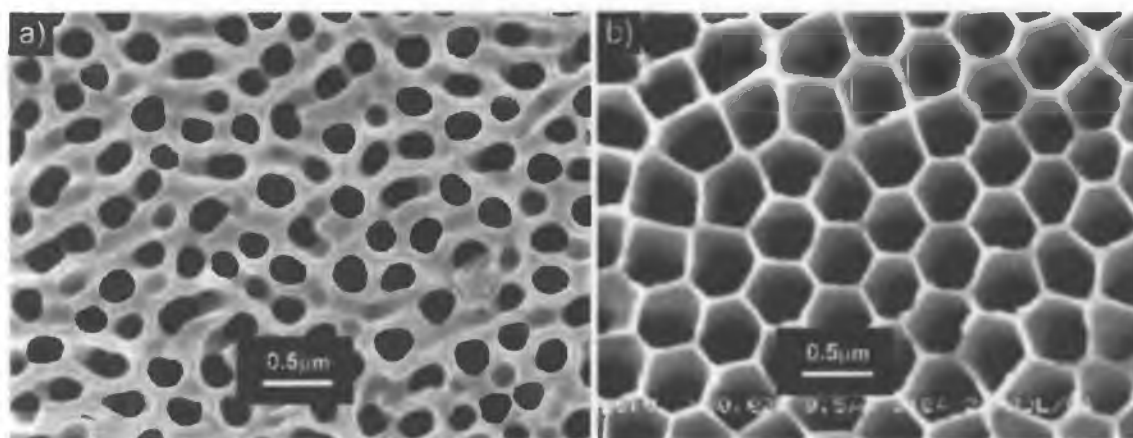
Najnowsze badania dyfrakcyjne przeprowadzone w roztworze kwasu  $(\text{COOH})_2$ , w temperaturze 278 K [27] oraz w elektrolitach trójskładnikowych w temperaturach  $293 \div 313$  K [6, 58] wykazały, że powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzana metodą elektrochemiczną jest amorficzna, niezależnie od warunków wytwarzania i może być uznawana za wzorzec amorficzny. Badania [27] wykazały ponadto, że powłoki wyżarzane do temperatury 723 K wykazują nadal amorficzną strukturę powłoki. Refleksy fazy  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykazują dopiero powłoki wyżarzane w temperaturze 1173 K, natomiast istnienie fazy  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ujawniło się przy wyżarzaniu w temperaturze 1473 K.

*Porowatość* powłoki tlenku aluminium jest charakterystyczną cechą warunkującą jej przeznaczenie. Podobnie jak w przypadku włókien, wielkość i kształt porów zależą od struktury podłoża, rodzaju elektrolitu oraz warunków prowadzenia procesu anodowania [6]. Efektem nakładania się tych czynników są makropory i mikropory występujące w strukturze powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Makropory powstają w wyniku zaburzeń w strukturze, spowodowanej przeniesieniem wad podłoża na powierzchnię powłoki tlenkowej oraz zakłóceń energetycznych procesu anodowania [6]. Mikropory powstają w wyniku styku włókien tlenku i są obecne we wszystkich przekrojach poprzecznych włókien na całej grubości powłoki. Pojedyncza komórka mikropora styka się liniowo z sześcioma otaczającymi ją włóknami, tworząc heksagonalne kanały (rys. 2.10 a) [68]. Budowa powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanej w elektrolitach o małej zdolności wtórnego rozpuszczania, jest bardzo podobna do budowy warstwy zaporowej (rys. 2.10 b), natomiast powłoki wytwarzane w elektrolitach o wyższych stężeniach kwasów mogą przyjmować przekroje okręgu, owalu, trójkąta lub innych wielokątów (rys. 2.11) [6, 26, 69].



Rys. 2.10. Morfologia powierzchni powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w elektrolicie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o temperaturze 288 K, a – warstwa właściwa, b – warstwa zaporowa [68]



Rys. 2.11. Morfologia powierzchni powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w temperaturze 308 K, w elektrolicie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a - 4 ml/l elektrolitu , b - 10 ml/ l elektrolitu [69]

Na rysunku 2.11 można również zaobserwować wpływ stężenia elektrolitu na udział powierzchniowy porów otwartych. Zmniejszenie pH elektrolitu powoduje wzrost wtórnego rozpuszczania powłoki tlenkowej, a przez to wzrost porowatości [69]. Porowatość powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych w elektrolitach trójskładnikowych zależy także od długości łańcucha alifatycznego w kwasach dikarboksylovych [6, 71].

Równie duży wpływ na porowatość powierzchni powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma temperatura elektrolitu [70]. Jej wzrost w otoczeniu anody powoduje wzrost wtórnego rozpuszczania tlenku i w efekcie otrzymywanie bardziej porowatej powłoki.

Duży wpływ na porowatość powierzchni powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma anodowa gęstość prądu stosowana w czasie procesu. Większa gęstość prądu wpływa na szybkość procesu, co jest bezpośrednio związane ze wzrostem i kształtem komórek powłoki tlenkowej [71]. Badania [72, 73] wykazały, że wraz ze wzrostem parametrów prądowych procesu wzrasta średnica

porów przy jednoczesnym zmniejszeniu udziału powierzchniowego porów otwartych. Dzieje się tak niezależnie od temperatury elektrolitu [70].

**Grubość** powłoki tlenku aluminium podobnie jak struktura warunkuje jego przeznaczenie. Elektrochemiczne anodowanie aluminium pozwala na uzyskanie powłok o grubości do 250  $\mu\text{m}$ . Równomierność grubości powłok tlenkowych uzależnione jest od przygotowania powierzchni oraz ilości wydzielen w podłożu [26, 27], natomiast szybkość wzrostu powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest proporcjonalna do natężenia prądu elektrycznego przepływającego przez elektrolit, co można przedstawić równaniem [6]:

$$\frac{dX}{dt} = \alpha \cdot \beta \cdot i(t) - C \quad (2.3)$$

gdzie:

$X$  - grubość warstwy tlenkowej,

$\alpha$  - wydajność prądowa,

$$\beta = \gamma / \rho \cdot A,$$

$\gamma$  - równoważnik elektrochemiczny,

$\rho$  - gęstość tlenku,

$A$  - powierzchnia poddawana osadzaniu,

$i$  - natężenie prądu elektrycznego,

$C$  - szybkość wtórnego rozpuszczania tlenku.

Powyższe równanie przedstawia zależność grubości warstwy tlenkowej zarówno od wymuszonych stałych parametrów procesu jak również od parametrów, które zmieniają się w trakcie prowadzenia procesu anodowania. Duże znaczenie, w przypadku zależności zmiennych parametrów procesu na grubość powłoki, ma szybkość wtórnego rozpuszczania tlenku. Po przekroczeniu pewnej grubości tlenku, można zauważyć zahamowanie wzrostu powłoki, spowodowane wyrównaniem wydajności przeciwstawnych procesów wzrostu i rozpuszczania powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na takim etapie należałoby przerwać proces, ponieważ dalsze anodowanie powoduje tylko wzrost chropowatości powłoki.

Stałe parametry procesu, od których zależy grubość powłoki, to przede wszystkim: rodzaj podłoża, rodzaj i stężenie elektrolitu, warunki prądowe oraz czas anodowania. Anodowe oksydowanie przeprowadzane w konwencjonalnych elektrolitach na czystym lub

niskostopowym aluminium, pozwala uzyskać powłoki o grubościach:  $3 \div 6 \mu\text{m}$  dla kwasu  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $8 \div 20 \mu\text{m}$  dla kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $10 \div 60 \mu\text{m}$  dla kwasu  $(\text{COOH})_2$ . W metodzie anodowania twardego uzyskuje się grubości do  $250 \mu\text{m}$  [26]. Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane na stopach o znacznej ilości dodatków stopowych wykazują znacznie mniejszą grubość niż powłoki wytwarzane w tych samych warunkach na aluminium niskostopowym [74, 75].

Zależność grubości powłoki od gęstości prądu [74-76], oraz napięcia [77], jest zależnością liniową, wraz ze wzrostem warunków prądowych otrzymuje się grubsze powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zależność grubości powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od temperatury elektrolitu jest nieliniowa. Wzrost temperatury dla niższych gęstości prądu i krótkiego czasu utleniania powoduje bardzo niewielki przyrost grubości powłoki, natomiast dla wyższych gęstości prądu  $\geq 3 \text{ A/dm}^2$  i dłuższego czasu utleniania do 6 h, występuje zmniejszenie przyrostu grubości powłoki [74]. Wpływ stężenia kwasów w elektrolicie na grubość wytworzonej powłoki tlenkowej zależy od zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku przez dane kwasy, ale ogólnie im stężenie kwasów jest większe, rośnie zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku, a zatem powłoka tlenkowa jest cieńsza [78]. Grubość powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych w elektrolitach kwasów dikarboksyłowych, zależy od długości łańcucha alifatycznego, która wpływa na zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku [6].

*Mikrotwardość* jest podstawową cechą anodowych powłok tlenkowych związaną z właściwościami mechanicznymi oraz odpornością na zużycie. Tlenek aluminium jest jednym z najtwardszych materiałów  $H_v = 20000 \text{ MPa}$ , jednakże porowata powłoka tlenkowa nie wykazuje tak dużych twardości i wynosi dla anodowego oksydowania  $H_v = 1000 \div 3000 \text{ MPa}$  oraz dla anodowania twardego  $H_v = 3000 \div 6000 \text{ MPa}$ . Mikrotwardość tak jak inne właściwości powłoki tlenkowej jest uzależniona od parametrów wytwarzania [24]. Mikrotwardość powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do porowatości powierzchni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [79], czyli wzrost parametrów prądowych procesu anodowania oraz wzrost temperatury elektrolitu prowadzi do zmniejszenia mikrotwardości powłoki tlenkowej [6, 24, 75, 80, 81]. Badania [75] wykazały, że mikrotwardość nie zależy w żaden sposób od czasu procesu anodowania. Czas utleniania potrzebny do otrzymania warstwy o przyjętej grubości jest oczywiście w tym wypadku różny dla różnych gęstości prądu i temperatury elektrolitu.

Charakterystyczną cechą powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest różna ich twardość w zależności od odległości od podłoża. Najwyższą mikrotwardość uzyskuje się przy podłożu powłoki, natomiast najniższą przy powierzchni tlenku [80, 81]. Z tego właśnie powodu ocenę

mikrotwardości powłok tlenkowych przeprowadza się na przekrojach poprzecznych powłok. Należy pamiętać przy tym, by badania przeprowadzane w celu porównania mikrotwardości powłok  $Al_2O_3$  wytwarzanych w różnych warunkach, przeprowadzać przy takiej samej odległości od podłoża.

Mikrotwardość, tak jak inne właściwości powłoki tlenkowej, zależy w znacznym stopniu od struktury podłoża. Najtwardsze powłoki uzyskuje się na czystym aluminium lub stopach o małej zawartości dodatków stopowych. Większa ilość dodatków stopowych powoduje uzyskanie powłoki o niższych wartościach mikrotwardości. Badania [81] potwierdzają, że na podłożu, które charakteryzuje się największą twardością uzyskuje się najniższą mikrotwardość, bez względu na warunki prądowe i temperaturowe użyte w procesie anodowania. Mikrotwardość powłoki tlenkowej zależy także od zdolności elektrolitu do wtórnego rozpuszczania tlenku [71, 80]. Również w tym przypadku widoczny jest wyraźny wpływ długości łańcucha alifatycznego kwasów dikarboksylowych na właściwości powłok  $Al_2O_3$ .

**Skład chemiczny** tlenku aluminium według obliczeń stechiometrycznych powinien zawierać: 52,92% Al oraz 47,08% O. Analiza składu chemicznego powłoki  $Al_2O_3$  otrzymanej w elektrolicie trójskładnikowym na podłożu stopu EN-AW-5251 o składzie: 96,37% Al oraz 3,63% Mg [6, 58] wykazała, że tylko w środkowej strefie powłoki skład chemiczny jest zbliżony do obliczeń stechiometrycznych i wynosi: 56,96% Al, 40,87% O, 2,17% Mg. Badania przeprowadzone na styku powłoki tlenkowej z podłożem wykazały zawartość: 83,37% Al, 13% O, 3,63% Mg. Analiza składu chemicznego powłoki  $Al_2O_3$  otrzymanej w elektrolicie kwasu  $(COOH)_2$  na podłożu stopu EN-AW-5251 [27, 74], również potwierdza zbliżoną wartość składu chemicznego do obliczeń stechiometrycznych tylko w środkowej strefie powłoki  $Al_2O_3$ . Zmniejszenie zawartości aluminium i zwiększenie zawartości tlenu wzdłuż grubości powłoki  $Al_2O_3$  jest przyczyną zmiany stechiometrii powstającej powłoki. Oprócz zmian ilościowych w badaniach [27, 74] wykazano także zmiany jakościowego rozkładu pierwiastków. Wydzielenia Mg, Mn obecne w stopie aluminium w postaci skupisk, w powłoce tlenkowej były równomiernie rozmieszczone, co świadczy o ich rozpuszczeniu w procesie elektrolizy i przejściu do elektrolitu. Natomiast wydzielenia Si obecne w stopie aluminium były również obecne w powłoce. Sposób rozmieszczenia Si w powłoce i w stopie był niezmienny, co świadczyć może o nie rozpuszczaniu się Si w procesie anodowania. Badania [27, 74] wykazały również, że parametry prądowe procesu nie wpływają znacząco na zmiany składu

chemicznego powłoki tlenku aluminium. Powyższe badania sugerują, że większy wpływ na skład chemiczny powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma wybór podłoża powłoki niż parametry jej wytwarzania.

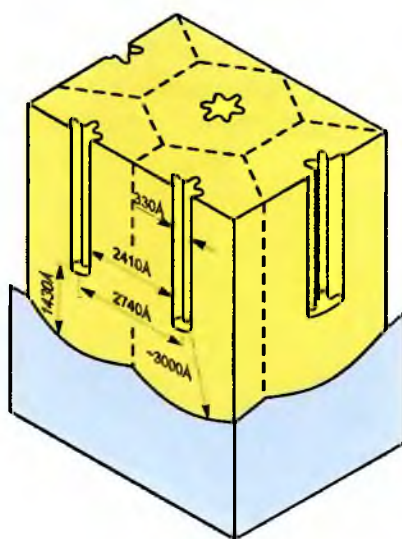
*Struktura geometryczna powierzchni* jest jedną z ważniejszych właściwości powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wpływającą w bardzo istotny sposób na jej charakterystyki tribologiczne w skojarzeniach ślizgowych. Prace [71, 82 ÷ 84] wykazały, że powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzana w elektrolicie kwasu  $(\text{COOH})_2$  na podłożu stopu EN-AW-5251 ma bardzo dobre właściwości tribologiczne w skojarzeniu z TG 15. W pracy [6] wykazano bardzo dobre właściwości tribologiczne powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanej w elektrolicie trójskładnikowym w skojarzeniu z PTFE modyfikowanym koksem oraz dwusiarczkiem molibdenu, oraz w pracy [85], wykazano dobre właściwości tribologiczne powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanej w elektrolicie trójskładnikowym w skojarzeniu z PEEK/BG. Podczas skojarzenia ślizgowego powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -polimer następuje uformowanie na powierzchni powłoki tzw. filmu ślizgowego z tworzywa sztucznego, który powoduje obniżenie współczynnika tarcia pary ślizgowej oraz obniżenie intensywności zużycia tworzywa. Chropowatość powierzchni powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma zatem szczególne znaczenie w początkowym etapie współpracy, gdzie występuje docieranie powierzchni triboelementów, wpływające na wielkość zużycia tworzywa. Chropowatość powłoki tlenkowej zależy w znacznym stopniu od doboru stopu podłoża [85] i jego obróbki przed procesem anodowania, ale również struktura, grubość i mikrotwardość powłoki nie jest bez znaczenia. Autorzy pracy [74], badali wpływ warunków anodowania na wielkość parametru  $R_a$ . Dla wybranych stałych parametrów anodowania stwierdzono, że istotny wpływ na wartość parametru  $R_a$  ma anodowa gęstość prądu, natomiast wpływ temperatury i czasu anodowania jest niewielki. Przy małych gęstościach prądu wraz ze wzrostem temperatury i czasu anodowania następuje spadek wartości parametru  $R_a$ , natomiast przy dużych gęstościach prądu - jego wzrost. Badania [6], prowadzone dla skojarzeń ślizgowych powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tworzywo TG 15, w warunkach tarcia technicznie suchego wykazały, że najniższe zużycie tworzywa otrzymuje się dla chropowatości o wartości parametru  $R_a = 0,4$ . Wraz ze wzrostem wartości parametru następuje również wzrost zużycia tworzywa. Te same badania wykazały, że najniższe zużycie polimeru współpracującego z powłoką  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymuje się dla powłok o porowatości 9-11%. Zastosowanie powłok o porowatości poniżej 9% oraz powyżej 11% w skojarzeniach ślizgowych z polimerem powoduje wzrost jego zużycia. Porowatość zatem jest ściśle związana z chropowatością powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i w znacznym



stopniu wpływa na zastosowanie powłok w węzłach ślizgowych pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego. W pracy [84, 85], autorzy określili wpływ parametrów anodowania na właściwości tarciovo-zużyciowe polimeru współpracującego z powłoką  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podczas współpracy w warunkach tarcia technicznie suchego. Najniższe wartości zarówno współczynnika tarcia oraz zużycia polimeru otrzymana dla powłoki otrzymywanej przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , w temperaturze elektrolitu 303 K. W pracy [85] określono również chropowatość powłoki wytwarzanej w powyższych warunkach. Parametr  $R_a$  wynosił 0,46, co jest zgodne z badaniami [6].

Analiza obrazów mikroskopowych oraz właściwości fizyko-chemicznych powłok tlenkowych skłaniała wielu autorów badań do poznania teorii budowy oraz mechanizmu formowania powłok, na podstawie którego można zbudować model powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Podstawy teorii budowy i mechanizmu tworzenia powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dali: F. Keller, M. S. Hunter i D. L. Robinson. Autorzy pracy [86, 26] twierdzili, że porowata powłoka ma budowę komórkową. Formowanie powłoki rozpoczyna się na granicy ziarn, w miejscach gdzie naturalna warstwa tlenkowa wykazuje najmniejszą oporność elektryczną. Na skutek rozpuszczającego działania elektrolitu działającego na pojedynczą komórkę w warstwie zaporowej następuje przepływ prądu elektrycznego przez pojedynczy por, a co za tym idzie wzrost cylindrycznej komórki zorientowanej w kierunku pola elektrycznego. Dalsze formowanie komórki powłoki odbywa się przez styk z sześcioma otaczającymi ją cylindrami tworząc heksagonalny słupek. Równocześnie kształt pora zmienia się w gwiazdzisty, z sześcioma ramionami skierowanymi do naroży sześciokąta [26].



Rys. 2.12. Model komórkowy powłoki tlenkowej wytworzonej w kwasie fosforowym przy napięciu 120 V [26]

F. Keller, M. S. Hunter i D. L. Robinson stwierdzili, że średnica poru jest stała i można ją obliczyć ze wzoru:

$$C = 2WE + P \quad (2.4)$$

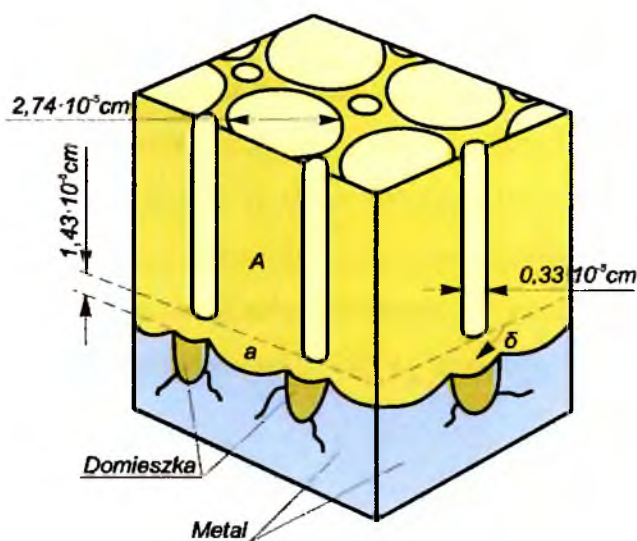
gdzie:

$W$ -grubość ścianki,

$E$ - napięcie formowania,

$P$ - średnica pora.

A. F. Bogojawleński [26] przedstawia mechanizm powstawania powłok  $Al_2O_3$  w oparciu o właściwości koloidalnych micel tlenkowych. Teorię swoją opiera przyjmując obecności w powłoce częściowo zdehydratyzowanego szkieletu żelu uwodnionego tlenku aluminium, mającego kształt cylindryczny. Uważa, że warstwa zaporowa zbudowana jest z mononów (prostych micel o kształcie kulistym), które w procesie tworzenia się żelu tworzą złożone poliony, zdolne do częściowej krystalizacji. Tak utworzona warstwa zaporowa pod wpływem prądu elektrycznego przekształca się w cylindryczne micle-poliony (rys. 2.13). Wzrost micel zachodzi w skutek zetknięcia się strumieni jonów metalu:  $Al^{+3}$  i  $Al^+$  z jonami anionów elektrolitu:  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O^-$  oraz uwodnionymi anionami elektrolitu. Cały proces zachodzi pod powłoką i wyznaczany jest nie tylko parametrami prądowymi, lecz również parametrami dyfuzji jonów.

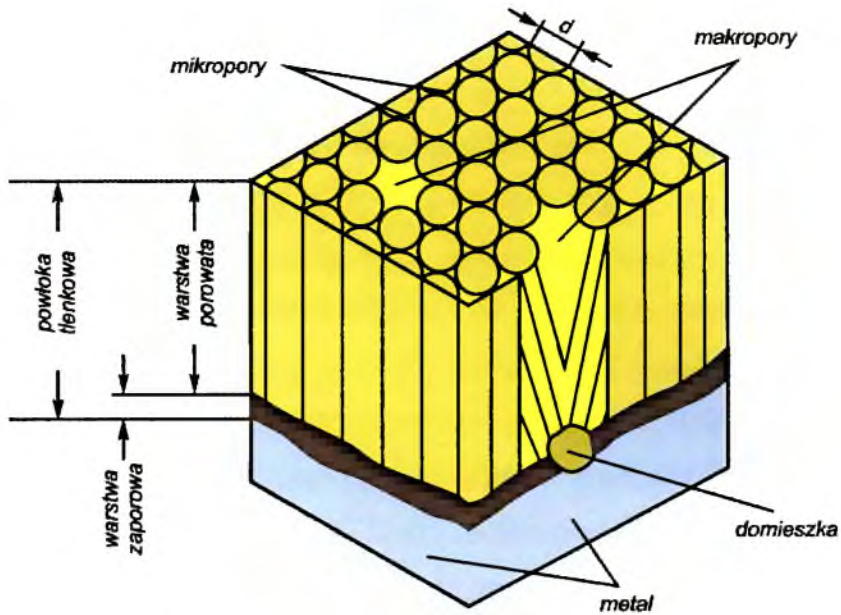


Rys. 2.13. Model struktury anodowej powłoki tlenkowej na aluminium [26]

Innego zdania był A. W. Szrejder [26] uważając, że proces anodowego utleniania aluminium jest bardziej skomplikowany i składa się z szeregu etapów, przebiegających równocześnie reakcji.

Podstawy teorii budowy oraz formowania twardych powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytyczył P. Čsokán [87, 26]. Badając twarde powłoki otrzymane w elektrolicie (1 ÷ 2,5%) kwasu siarkowego w temperaturze  $273 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ , wykazał istotne odstępstwa od teorii budowy oraz formowania powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  według Kellera, Huntera i Robinsona. Według Čsokána, w pierwszym okresie procesu anodowania na powierzchni metalu w miejscach aktywnych tworzą się półkoliste pierwotne zarodki tlenku w formie soczewek, które podczas dalszej fazy procesu wzrastają tworząc cienką i dość miękką warstwę barierową. Warstwa barierowa w dalszej części procesu utwardza się, a następnie cała powierzchnia metalu pokrywa się bardzo twardą i porowatą powłoką tlenkową. P. Čsokán na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdził, że rurkowate włókna, nie przebiegają prostopadle do powierzchni metalu i nie są równoległe względem siebie, lecz wykazują ostre zagięcia i inne deformacje. Wiele włókien zrosniętych jest za sobą w wiązki, które mogą być zdeformowane na całej długości wzrostu [26].

Model powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanej metodą anodowania twardego przedstawił W. Skoneczny [6, 88]. Autor pracy zbudował model, w wyniku przeprowadzonych badań powłoki tlenkowej otrzymanej w elektrolicie trójskładnikowym:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ ,  $(\text{COOH})_2$  w temperaturach:  $293 \div 313 \text{ K}$ , przy gęstościach prądu:  $2 \div 4 \text{ A/dm}^2$ . Model struktury powłoki tlenku aluminium (rys. 2.14) składa się z dwóch warstw: cienkiej, zaporowej warstwy przylegającej bezpośrednio do metalu, oraz porowatej warstwy wierzchniej. Warstwa ta wykazuje kolumnowo-włóknistą strukturę, zorientowaną wzdłuż kierunku narastania powłoki wskutek wpływu pola elektrycznego. Efektem struktury kolumnowej są mikropory, powstające w konsekwencji styku włókien tlenku aluminium. W wyniku zakłóceń energetycznych w powłoce tlenkowej, miejscowego wytrawiania granic ziaren metalu podłoża oraz domieszek w strukturze podłoża, nie wszystkie włókna są ułożone w stosunku do siebie w sposób równoległy. W wyniku transformacji zakłóceń struktury podłoża na powierzchnię powłoki tlenkowej powstają makropory.



Rys. 2.14. Model struktury anodowej powłoki tlenkowej otrzymywanej w elektrolicie trójskładnikowym [6]

Przekrój poprzeczny mikropora w modelu struktury anodowej powłoki tlenkowej zaproponowanym przez W. Skonecznego ma kształt trójkąta równobocznego, którego boki zostały zastąpione łukiem powstającym z wycinka przekroju włókna. Makropory powstające w wyniku transformacji zakłóceń struktury podłoża powłoki na powłokę tlenkową mogą przyjmować kształt: rombu, pięciokąta bądź sześciokąta [6].

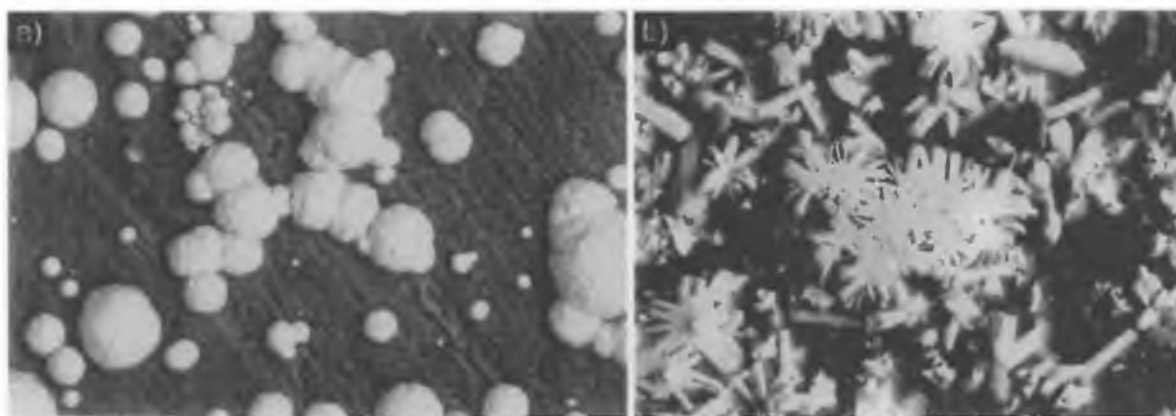
### 2.3. Kompozytowe warstwy powierzchniowe na osnowie tlenku aluminium

Powłoki tlenkowe, wytwarzane metodą anodowania twardego stopów aluminium, cechują się bardzo dobrą odpornością na ścieranie i dzięki tej właściwości znalazły zastosowanie w skojarzeniach ślizgowych węzłów kinematycznych części maszyn. Właściwości powłoki tlenkowej mogą zmieniać się w szerokim spektrum i zależą głównie od parametrów wytwarzania. Twarda powłoka tlenkowa, dzięki swojej porowatej budowie, jest doskonałym materiałem do budowy warstw kompozytowych. Włóknista struktura powłoki oraz pory między włóknami tlenku aluminium stanowią doskonały zasobnik dla fazy dyspersyjnej. Nasycenie powłoki  $Al_2O_3$  innym pierwiastkiem, pozwala zasklepić pory, prowadząc do powstania jeszcze twardszej warstwy wierzchniej.

W zależności od rodzaju zastosowanego modyfikatora powłoki tlenku aluminium, istnieją różne możliwości technologicznego kształtowania stanu warstwy wierzchniej stopów aluminiowych. Z tribologicznego punktu widzenia najistotniejszymi czynnikami materiałowymi kształtującymi stan warstwy powierzchniowej są: twardość, odporność na ścieranie oraz podatność na tworzenie szczepień adhezyjnych ze współpracującym partnerem [5]. W przypadku, gdy składnikiem wypełniającym pory będzie substancja o niskiej wytrzymałości na ścinanie można przypuszczać, że nowopowstała warstwa będzie miała cechy samosmarowności i będzie dobrym materiałem dla skojarzeń ślizgowych w warunkach tarcia technicznie suchego. W przypadku, gdy składnikiem wypełniającym pory będzie substancja o wysokiej wytrzymałości na ścinanie, otrzymamy powłokę kompozytową przeznaczoną na skojarzenia cierne. W każdym przypadku natomiast modyfikatory powłoki tlenkowej będą bardziej plastyczne i będą posiadały niższą twardość od ceramicznej powłoki tlenkowej co pozwoli na gradientową zmianę twardości powłoki od powierzchni do podłoża oraz na przejście części obciążeń dynamicznych, chroniąc kruchą powłokę tlenkową przed pękaniem.

Zastosowanie modyfikacji powłoki tlenkowej przyczynia się również do połowicznego wypełnienia głównie makroporów, powodując zakrycie niższych wzniesień powierzchniowych powłoki tlenkowej. Częściowe zakrycie porowatej powierzchni tlenku aluminium prowadzi do wytworzenia powłoki o większej nośności, co chroni powłokę przed nadmiernym zużyciem w wyniku współpracy z triboelementem.

**Modyfikacja powłoki tlenku aluminium metalami**, przeprowadzana jest głównie metodą elektrochemiczną [11, 12], wykorzystując katodową redukcję jonów metalu z roztworu elektrolitu. Proces taki jest operacją dwuetapową. Etap pierwszy stanowi anodowe utlenianie stopów aluminium celem wytworzenia porowatej powłoki tlenkowej, etap drugi stanowi redukcja metalu z roztworu elektrolitu z wytrąceniem zredukowanego metalu wewnątrz porów powłoki tlenkowej [89]. Modyfikację można przeprowadzać z użyciem zarówno metali miękkich jak i metali twardych [5]. W pracy [90], autor otrzymał kompozytowe powłoki z wydzieleniami metali: Ni, Co, Fe, Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pd w procesie elektroredukcji stosując prąd sinusoidalnie zmienny o częstotliwości  $10 \div 100$  Hz.



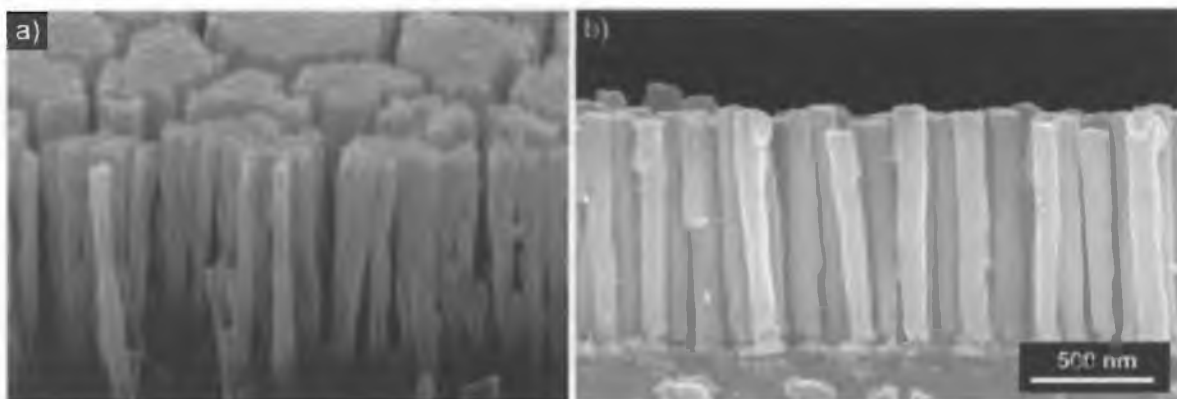
Rys. 2.15. Powłoka tlenku aluminium modyfikowana: a - miedzią, b - cyną [5]

Odporność na ścinanie zarówno metali miękkich jak i metali twardych jest dużo niższa niż powłoki tlenkowej, z tego powodu zastosowanie modyfikacji powłoki tlenkowej metalami daje możliwość obniżenia oporów ruchu w skojarzeniu ślizgowym [5].

Modyfikując powłokę tlenku aluminium niklem można otrzymać materiał oddziałujący z promieniowaniem elektromagnetycznym [91, 92]. W pracy [92], autorzy otrzymali powłokę kompozytową modyfikując w roztworze siarczanu niklu, powłokę tlenku aluminium wytworzoną w elektrolicie kwasu fosforowego, stosując napięcie 15 V. Otrzymana w ten sposób powłoka kompozytowa charakteryzuje się niskim parametrem emisji (0,14 dla 343 K) oraz wysokim ( $\geq 0,9$ ) parametrem słonecznej absorpcji. Dobre właściwości emisji i adsorpcji promieniowania elektromagnetycznego posiadają powłoki o zawartości do  $60 \mu\text{g}$  niklu/ $\text{cm}^2$  powierzchni powłoki tlenkowej. Efekt taki można osiągnąć stosując podczas modyfikacji zmienne napięcie 5-9 V.

Modyfikacja powłoki tlenkowej cyną prowadzi do wytworzenia gładkiej powłoki kompozytowej o dużej odporności korozyjnej [93].

Porowata struktura powłoki tlenku aluminium wykorzystywana jest często do kształtowania materiałów metalicznych o rozmiarach nanometrycznych [94-96]. Autorzy pracy [94], otrzymali z „membrany” powłoki tlenkowej gładkie niklowe druty długości 900 nm o średnicach 30-150 nm, które odpowiadają średnicom porów tlenku (rys. 2.16 a). W pracy [95] otrzymano druty palladowe o średnicy około 80 nm i długości 0,8  $\mu\text{m}$  na powierzchni około 5  $\text{cm}^2$ . Elementy takie wytworzono przez osadzenie palladu w porach tlenku używając roztworu  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Do osadzania fazy dyspersyjnej użyto metody pulsowej. Po usunięciu w NaOH szablonu powłoki tlenkowej otrzymano gładkie druty palladowe (rys. 2.16 b).



Rys. 2.16. Nanoelementy metaliczne wytworzone z wykorzystaniem powłoki tlenku aluminium: a - druty niklu [94], b - druty palladu [95]

W celu otrzymania drutów srebrnych autorzy pracy [96], użyli metody rozpylania magnetronowego. Proces prowadzono przy napięciu 0,3 kV, przy ciśnieniu 0,8 Pa. W wyniku powyższej operacji wytworzono dobrej jakości druty o średnicy  $40 \div 70$  nm, długości 2,3  $\mu\text{m}$

Powłoki tlenku aluminium modyfikowane metalami, można również otrzymać na drodze: zanurzeniowej, natryskowej, platerowania oraz wieloma innymi metodami wykorzystując techniki fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej. Zastosowanie tych metod daje możliwość nieograniczoności w wyborze rodzaju metalu oraz konfiguracji modyfikacji. Wadą jest niestety niewielka głębokość wnikania fazy modyfikacyjnej, która w procesie tarcia szybko ulegają zniszczeniu.

Kompozytowe powłoki tlenek aluminium-metal, cechują się bardzo silną anizotropią magnetyczną, wysoką odpornością na korozję, odpornością na światło oraz ciekawymi właściwościami grawimetrycznymi - osadzanie niklu powoduje przyrost masy powłoki, natomiast redukcja miedzi i cyny powoduje obniżenie masy powłoki [90]. Możliwości zastosowań powłok tlenku aluminium z zabudowanymi cząstkami metalu są bardzo szerokie. Stosuje się je jako powłoki ochronno-dekoratorskie, w kolektorach słonecznych, jako osłony antyradiacyjne, do zapisu informacji w materiałach magnetycznych, jako katalizatory reakcji chemicznych oraz powierzchnie w połączeniach ślizgowych [97].

Z tribologicznego punktu widzenia interesująca jest **modyfikacja twardej powłoki tlenku aluminium niskotarciowymi polimerami**. Elastyczne modyfikatory wypełniające porowatą powierzchnię powłoki tlenkowej będą przejmować wówczas część obciążeń dynamicznych, chroniąc kruchą powłokę tlenkową przed pękaniem.

W skojarzeniach tribologicznych powłoki tlenkowej z partnerami polimerowymi, na powierzchni twardej powłoki tworzy się film ślizgowy obniżający siłę tarcia [71, 84]. Tworzenie filmu ślizgowego jest związane ze znacznym zużyciem polimerowego partnera ślizgowego w pierwszym etapie współpracy (docieraniu). Zastosowanie modyfikacji powłoki tlenkowej polimerami mogło by w znaczny sposób ograniczyć zużycie tworzywa.

Autorzy pracy [98], wytworzyli na powłoce tlenkowej film PU. Powłoka tlenkowa była wytworzona metodą anodowania przy stałym napięciu w elektrolicie kwasu  $H_3PO_4$ . Tak wytworzona powłoka była zanurzana w 7% roztworze czterowodorofuran-PU, a następnie suszona promieniowaniem podczerwieni. Proces zanurzania i suszenia był powtarzany kilka razy. W wyniku tych operacji otrzymano bezbarwny, przezroczysty film PU wytworzony na powłoce tlenku aluminium. Badania AFM modyfikowanej powłoki wykazały bardzo niską wartość parametru  $R_a = 4,2$  nm. W porównaniu z wartościami parametru chropowatości powłoki tlenkowej  $R_a = 0,12 \div 1,23$   $\mu m$  [85, 99], uzależnionego od warunków wytwarzania powłoki można stwierdzić, że właściwości tribologiczne powierzchni modyfikowanej polimerem będą znacznie lepsze niż właściwości tribologiczne powierzchni tlenku aluminium.

W pracy [100], powłoki tlenku aluminium wytworzone przez anodowanie twarde przy gęstości prądu  $2$  A/dm<sup>2</sup>, w czasie 100 min. w elektrolicie kwasu  $H_3PO_4$  o temperaturze  $286 \div 288$  K, poddano modyfikacji cząstkami PTFE. Modyfikację przeprowadzono dwoma metodami: zanurzeniową oraz ultradźwiękową. W metodzie



zanurzeniowej użyto roztworu PTFE o temperaturze 363 K, wytrzymując powłokę tlenkową w roztworze przez 120 min. następnie poddając suszeniu w temperaturze 393 K, w czasie 30 min. Modyfikację ultradźwiękami przeprowadzano przy częstotliwości 50 Hz, w temperaturze pokojowej przez 1 ÷ 2,5 min. Powłokę również suszono w temperaturze 393 K, w czasie 30 min. Testy tribologiczne skojarzenia powłok ze stalą, wykonane przy nacisku 5 N oraz prędkości 300 obr/min. wykazały obniżenie wartości współczynnika tarcia z  $\mu = 0,55$  dla powłoki tlenkowej na  $\mu = 0,25$  dla powłoki modyfikowanej PTFE.

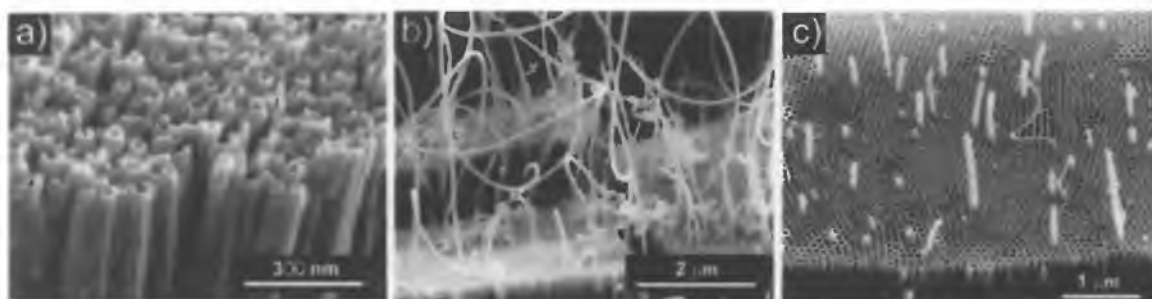
**Modyfikacja powłoki tlenku aluminium smarami stałymi**, przeprowadzana jest głównie w celu obniżenia sił tarcia występujących w skojarzeniach ślizgowych. Najpowszechniej stosowanymi materiałami smarowymi są: grafit,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  oraz  $\text{TiS}_2$ . Ich struktura tworzy równoległe płaszczyzny heksagonalne, połączone ze sobą słabymi wiązaniami Van der Waals'a. Specyficzna budowa sieci krystalicznej o anizotropowości sił spójności, charakteryzująca się dużą odpornością na nacisk oraz małą wytrzymałością na ścinanie tłumaczy znakomite właściwości smarowe grafitu oraz w/w siarczków [101].

Wytworzone w procesie anodowania plazmowego na stopie Al-Si, powłoki tlenku aluminium modyfikowanego grafitem [10], wykazały w trakcie badań tribologicznych czterokrotne obniżenie współczynnika tarcia w stosunku do powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niemodyfikowanych. Badania przeprowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą przy nacisku 1 N przy prędkości 0,1 m/s. Badania [10], wykazały również dużą nośność powłoki modyfikowanej grafitem, co wraz z niskim współczynnikiem tarcia predysponuje takie powłoki do współpracy ślizgowej. Autorzy prac [102-104], otrzymali powłoki tlenkowe modyfikowane grafitem w procesie obróbki cieplno-chemicznej w ośrodku stałym stanowiącym pył grafitowy oraz bezpośrednio w procesie anodowania poprzez dodatek do elektrolitu pyłu grafitowego. Właściwości tych powłok zostaną dokładnie omówione w rozdz. 7 oraz rozdz. 8 niniejszej pracy.

Modyfikacja powłoki tlenku aluminium  $\text{MoS}_2$ , jest często stosowanym zabiegiem pozwalającym obniżyć siły tarcia w elementach ślizgowych [105-107]. Powłoki, opisane w pracy [105] wytworzone w elektrolicie kwasu  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , modyfikowane były w wodnym roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  przez 4 godziny, a następnie suszone w  $\text{H}_2$  przez 1 godzinę w temperaturach 423 ÷ 823 K. Analiza SEM powłok kompozytowych wykazała obecność S oraz Mo w porach tlenku, a badania tribologiczne przeprowadzone w warunkach tarcia technicznie suchego wykazały obniżenie współczynnika tarcia z  $\mu = 0,87$  dla powłoki tlenkowej na  $\mu = 0,65$  dla powłoki modyfikowanej  $\text{MoS}_2$ . Badania [106], dotyczyły

modyfikowania powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie kwasu  $H_2SO_4$  przy gęstości prądu  $3 A/dm^2$ . Modyfikację powłoki tlenkowej  $MoS_2$  przeprowadzono elektrolitycznie w wodnym roztworze  $(NH_4)_2MoS_4$  o temperaturze 295 K, stosując gęstość prądu  $50 mA/dm^2$  w czasie 6 min. Otrzymane powłoki wykazują dwukrotnie niższy współczynnik tarcia niż powłoki nie modyfikowane, w tribologicznym teście czterokulowym. W pracy [107], powłokę  $Al_2O_3$  wytworzoną w elektrolicie  $H_2SO_4$  modyfikowano metodami platerowania oraz napyłania otrzymując nanokompozytową warstwę  $MoS_2$ -Au. Powłoka taka charakteryzuje się nie tylko niskim współczynnikiem tarcia i dłuższą żywotnością, ale również jest odporna na propagację pęknięć powłoki.

Modyfikację powłoki tlenkowej przeprowadza się również z zastosowaniem związków organicznych, w celu wytworzenia nanorurek węglowych (CNTs) [108-111]. Wytworzenie nanorurek węglowych na matrycy powłoki tlenku aluminium odbywa się zazwyczaj metodą CVD, przy użyciu mieszaniny gazów:  $CH_4/H_2$  [108, 109],  $HC/NH$  [110],  $C_2H_2/Ar$ ,  $H_2/C_2H_2/Ar$ ,  $CO$  [111]. Wszystkie z powyższych mieszanin gazów są źródłem węgla w procesie wzrostu nanoelementów. Jednak od wyboru mieszaniny oraz zawartości komponentów zależy gęstość oraz czystość i jakość nanorurek (rys. 2.17).



Rys. 2.17. Nanorurki węglowe na szablonie tlenku aluminium wytwarzane w temperaturze 923 K: a - w mieszaninie gazów 10%  $C_2H_2$  i 90% Ar przez 2 h, b - w mieszaninie gazów 20%  $H_2$ , 10%  $C_2H_2$  i 70% Ar przez 20 min, c - w gazie CO przez 2 h [111]

Niezależnie od wyboru źródła węgla w procesie wzrostu nanoelementów szablon wykonany z powłoki tlenku aluminium musi być w odpowiedni sposób przygotowany. Wytworzenie powłoki tlenku odbywa się kilkietapowo. Pierwsze anodowanie można przeprowadzać w elektrolicie kwasu  $C_2H_2O_4$ . Następnie powłokę poddaje się trawieniu w roztworach  $H_3PO_4$ ,  $CrO_3$  celem usunięcia tlenku oraz poddaje się drugiemu anodowaniu, często w tych samych parametrach co anodowanie pierwsze. Proces taki przeprowadza się celem otrzymania powłoki tlenkowej o jak najlepszej budowie. Procesy późniejsze to

usuwanie warstwy barierowej kwasem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oraz deponowanie katalizatora na dnie pora metodą elektrolityczną np. w elektrolicie  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [108-111]. Tak przygotowane matryce można wykorzystać do wytwarzania nanoelementów węglowych. W pracy [110], autorzy wytworzyli nanorurki o zmiennej średnicy używając powłoki tlenku poszerzanymi porami w kwasie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

## 2.4. Obróbka cieplno-chemiczna

Obróbka cieplno-chemiczna jest procesem obejmującym zespół operacji i zabiegów umożliwiających zmianę składu chemicznego i struktury warstwy powierzchniowej w wyniku zmian temperatury i chemicznego oddziaływania ośrodka, a przez to zmianę właściwości obrabianych elementów. Najczęściej celem obróbki jest podwyższenie powierzchniowej twardości i odporności na ścieranie oraz odporności korozyjnej, co przeprowadzane jest głównie w zabiegach nawęglania.

W trakcie obróbki cieplno-chemicznej na skutek oddziaływania ośrodka, w którym element jest wygrzewany, następuje zmiana składu chemicznego warstwy powierzchniowej materiału obrabianego na drodze dyfuzji. Podstawowym warunkiem obróbki dyfuzyjnej jest obecność, w ośrodku otaczającym, wolnych atomów, chemicznie aktywnych, które będą mogły wnikać w element obrabiany. Obecność takich atomów jest wynikiem reakcji dyspozycji termicznej związków, zachodzących w otaczającym ośrodku lub na granicy ośrodka i materiału nasycanego. Wydzielone czynne atomy, najczęściej określane jako atomy „*in statu nascendi*”, są adsorbowane przez powierzchnię materiału nasycanego. Adsorpcja polega na przyciąganiu i przyłączaniu atomów, a nawet i cząstek poprzez szczeliny powierzchni elementu. Ilość zaadsorbowanych atomów zależy w dużej mierze od stanu gładkości powierzchni adsorbenta. Obecność por powoduje zwiększenie powierzchni czynnej, która adsorbuje więcej atomów aniżeli powierzchnia gładka. W procesie adsorpcji zasadniczo bierze udział cała powierzchnia czynna, jednak najintensywniej adsorbują jej części posiadające podwyższoną energię powierzchniową, czy to na skutek wygodnego położenia poszczególnych atomów, czy też korzystnego pola sił. Zagłębienia i pory działają intensywnie, gdyż posiadają korzystny rozkład pola sił naprężeń. Zjawiska fizycznej adsorpcji na powierzchniach adsorbentów stałych polegają najprawdopodobniej na przyłączeniu atomów (lub cząsteczek) siłami van der Waalsa.

Atomy czynne, zaadsorbowane na powierzchni adsorbenta mogą wnikać w głąb materiału nasycanego, jeśli tworzą roztwory stałe z materiałem podłoża, ewentualnie fazy międzymetaliczne. Wnikanie to nosi nazwę dyfuzji. Szybkość dyfuzji jest wypadkową działania sił dyfuzji i oporów, które wnikające atomy muszą pokonać. Siły dyfuzji powstają w wyniku ruchu cieplnych atomów oraz różnego stężenia i koncentracji składnika dyfundującego w różnych miejscach przedmiotu. Podwyższenie temperatury i czasu obróbki cieplno-chemicznej powoduje zwiększenie szybkości dyfuzji a przez to podniesienie twardości powierzchni i odporności na ścieranie.

## 2.5. Technologie duplex

Nazwa duplex (podwójny układ), w inżynierii materiałowej określa trzy grupy materiałów. Pierwsza grupa to materiały o strukturze złożonej przynajmniej z dwóch składników lub dwóch faz, drugą grupę stanowią materiały, których wytwarzanie odbywa się podczas dwóch różnych operacji technologicznych, natomiast trzecia grupa to materiały, których wytwarzanie odbywa się przez dwustopniowe nakładanie tej samej warstwy w kilku operacjach. Bardzo często terminu duplex używa się do określenia materiałów, zbudowanych z minimum dwóch warstw, wykonanych jednocześnie minimum dwiema technikami.

Przykładem materiałów zaliczanych do grupy pierwszej może być ferrytyczno-austenityczna stal cechująca się dwufazową strukturą o zmiennym udziale ferrytu i austenitu [112-114]. Stale ferrytyczno-austenityczne typu duplex, których najszerszej stosowanym gatunkiem jest stal 2205, posiadają dzięki złożonej mikrostrukturze korzystne połączenie właściwości takich jak: doskonała odporność korozyjna, wysoka wytrzymałość, niska rozszerzalność cieplna oraz dobra plastyczność i ciągliwość.

Materiały wytwarzane technologią dwustopniową stanowią najszerszą grupę określaną terminem duplex. W pracy [115], autorzy wytwarzali metodą duplex warstwy kompozytowe typu  $Al_2O_3 + Al-Ni$ . W etapie pierwszym osadzono powłoki aluminium na stopie Inconel, które następnie utleniono w warunkach wyładowania jarzeniowego. Proces umożliwił otrzymanie wieloskładnikowych warstw z faz międzymetalicznych o charakterze dyfuzyjnym. Prace [116, 117], opisują technologię duplex w odniesieniu do powłok cynkowych, gdzie efekt synergii oddziaływania antykorozyjnego powłoki lakierowej oraz protektorujące własności powłoki cynkowej dają w rezultacie doskonałe własności użytkowe i wymierne efekty ekonomiczne. Autorzy badań [118-120], wytwarzali twarde, odporne na zużycie powłoki typu duplex, poprzez kombinację procesu azotowania z procesami: hartowania wiązką elektronową w celu utwardzenia i stopowania powierzchni stali i metali nieżelaznych [118], natryskiwania cieplnego [119] oraz syntezy plazmowej [120] w celu wyeliminowania „białej warstwy” w procesie azotowania. Autorzy opracowania [121], wytworzyli powłoki kompozytowe technologią duplex z zastosowaniem galwanotechniki i PVD, modyfikując powierzchnie stopów aluminium. Celem tych operacji było poprawienie twardości, odporności na zużycie przez tarcie przy jednoczesnym zachowaniu plastycznych właściwości materiału rdzenia.

## 2.6. Podsumowanie analizy literatury

Literaturowa część poniższej pracy stanowi obszerny materiał opisujący procesy wytwarzania, właściwości oraz mechanizmy otrzymywania powłok tlenkowych na stopach aluminium, jak również metody modyfikacji powłok tlenkowych.

Utylitarnym celem wytwarzania powłok tlenkowych jest zapewnienie należytej ochrony powierzchni aluminium przed korozją oraz zużyciem ściernym. Wytworzenie ochronnej warstwy powierzchniowej na aluminium realizowane było do tej pory różnymi metodami. Pierwsze próby otrzymywania ochronnej warstwy aluminium polegały na obróbce cieplnej aluminium, długotrwałym działaniu pary wodnej lub zastosowaniu chromianów w roztworach utleniaczy powierzchni metalu. Metody te pozwalały na wytworzenie warstwy tlenkowej niewielkiej grubości do 3  $\mu\text{m}$ , co było niewystarczającym zabezpieczeniem powierzchni części aluminiowych pracujących w środowiskach narażających je na korozję. Kolejne badania doprowadziły do opracowania elektrochemicznej metody anodowego oksydowania i anodowania twardego powierzchni stopów aluminium. Metody te pozwalały na wytwarzanie warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości do 250  $\mu\text{m}$ , z bardzo dobrą adhezją do podłoża oraz wysoką twardością do 6000 MPa, które nie tylko skutecznie chronią powierzchnię aluminium przed korozją, ale mogą być stosowane do licznych aplikacji w tribologicznych węzłach tarcia.

Twarda powłoka tlenkowa wytwarzana metodą anodowania twardego, dzięki swojej porowatej budowie, znalazła szerokie zastosowanie jako osnowa warstw kompozytowych. Włóknista struktura powłoki oraz pory między włóknami tlenku aluminium stanowią doskonały zasobnik dla fazy dyspersyjnej w postaci metali, polimerów lub smarów stałych. Modyfikację powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metalami, przeprowadza się z użyciem zarówno metali miękkich jak i metali twardych wykorzystując przy tym katodową redukcję jonów metalu z roztworu elektrolitu. Otrzymana w ten sposób powłoka dzięki silnej anizotropii magnetycznej, wysokiej odpornością na korozję i światło oraz obniżeniu oporów ruchu w skojarzeniach ślizgowych znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Modyfikacja powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polimerami ma na celu wytworzenie na powłoce tlenkowej filmu polimerowego, co skutkuje obniżeniem chropowatości powłok oraz obniżeniem współczynnika tarcia w pierwszych cyklach skojarzenia ślizgowego. Znaczną poprawę właściwości tribologicznych wykazują również powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modyfikowane materiałami smarowymi w postaci grafitu,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  oraz  $\text{TiS}_2$ . Wytwarzane w procesie anodowania plazmowego powłoki tlenku aluminium

modyfikowanego grafitem, wykazują w trakcie badań tribologicznych aż czterokrotne obniżenie współczynnika tarcia w stosunku do powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niemodyfikowanych.

Współczesne techniki wytwarzania powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z zastosowaniem nowoczesnych metod CVD, PVD oraz metody zolowo-żelowej, ze względu na stosowanie wysokich temperatur, mają na celu nie tyle wytwarzanie twardej warstwy tlenkowej na aluminium, co nanoszenie na powierzchnie obrabiane warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub warstw kompozytowych z udziałem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Powłoki tlenkowe nakładane metodami CVD, PVD charakteryzują się także mniejszą adhezją do podłoża i wykazują zwiększenie chropowatości powierzchni co może skutkować obniżoną odpornością na zużycie.

Przegląd literatury na temat powłok tlenkowych wytwarzanych na stopach aluminium oraz kompozytowych warstw powierzchniowych na osnowie tlenku aluminium wskazuje, że obecnie jednym z głównych zastosowań powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są skojarzenia ślizgowe węzłów kinematycznych części maszyn. Najistotniejszymi czynnikami materiałowymi kształtującymi stan warstwy powierzchniowej przeznaczonej na skojarzenia ślizgowe są: twardość powłoki, dobra adhezja do podłoża, odporność na ścieranie oraz niskie wartości sił tarcia. Modyfikacja powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  materiałami smarowymi w postaci grafitu spełnia większość czynników warstw przeznaczonych na skojarzenia ślizgowe, jednakże analiza dotychczasowych badań wskazuje na problem doboru metody modyfikacji, w wyniku której powłoka cechuje się podwyższoną zawartością związków węgla w strukturze, a temperatura modyfikacji (poniżej temperatury rekrytalizacji stopów aluminium) nie spowoduje obniżenia właściwości mechanicznych podłoża warstwy tlenkowej.

### 3. Teza, cel i zakres pracy

Z analizy literaturowego stanu badań dotyczącego ochrony powierzchni aluminium wynika, iż elektrolityczne utlenianie stopów aluminium prowadzi do wytworzenia na ich powierzchni twardej powłoki tlenkowej, która dzięki swojej charakterystycznej porowatej budowie może być wykorzystywana do wytwarzania powłok kompozytowych, uzyskując możliwość różnych aplikacji. Aplikacje tribologiczne wymagają zastosowania modyfikacji powłoki tlenkowej materiałem o dużej odporności na nacisk i małej wytrzymałości na ścinanie, dzięki czemu uzyskuje się mniejsze wartości współczynnika tarcia. **Chcąc otrzymać powierzchnie aluminium przeznaczone na bezsmarowe skojarzenia ślizgowe, przyjęto założenie o celowości modyfikowania warstwy tlenkowej poprzez wprowadzenie w jej strukturę grafitu, którego budowa charakteryzuje się dużą odpornością na nacisk oraz małą wytrzymałością na ścinanie.**

Na podstawie analizy literaturowego stanu badań dotyczącego wytwarzania oraz właściwości kompozytowych powłok na bazie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wysunięto tezę pracy, którą starano się udowodnić prezentując rezultaty badań zawarte w rozdziałach opisujących ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe wytwarzane metodą duplex i metodą bezpośrednią.

#### *Teza pracy*

Należy przypuszczać, że modyfikacja powłok tlenku aluminium pyłem grafitowym, pozwala na otrzymanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych, cechujących się podwyższoną zawartością związków węgla w strukturze, co spowoduje wzrost mikrotwardości oraz poprawę właściwości tribologicznych powłok tlenku aluminium.

#### *Cel pracy*

Wytworzenie kompozytowych warstw powierzchniowych w postaci twardego tlenku aluminium z zabudowanym grafitem w jego strukturę, w wyniku zastosowania technologii duplex i technologii bezpośredniej oraz wykazanie, że procesy te powodują wzrost właściwości mechanicznych oraz wzrost zawartości związków węgla w strukturze warstw tlenkowych, co skutkuje zmniejszeniem oporów ruchu w bezsmarowych węzłach tarcia.



**Zakres niniejszej pracy** obejmuje wytworzenie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych metodą duplex i metodą bezpośrednią oraz dla każdej z zastosowanych technologii pięć etapów badań powłok kompozytowych:

- struktury i morfologii powierzchni,
- właściwości mechanicznych (grubości, mikrotwardości),
- składu chemicznego,
- tribologicznej oceny warstw współpracujących w bezsmarowych węzłach tarcia,
- stereometrycznej oceny warstw przed i po współpracy tribologicznej.

## 4. Materiał badawczy

### 4.1. Materiały do wytwarzania powłok kompozytowych

Wytwarzanie wszystkich powłok tlenkowych dokonywano na stopie aluminium EN-AW-5251 (prod. ZML w Kętach). Wyboru tego stopu dokonano ze względu na dobre właściwości mechaniczne stopu oraz znikomą zawartość domieszek innych pierwiastków (tab. 4.1), co ułatwia powstawanie warstwy  $Al_2O_3$ . Powłoki do badań: struktury i morfologii powierzchni, właściwości mechanicznych oraz składu chemicznego zostały wytworzone na paskach z blachy walcowanej o powierzchni  $5 \times 10^{-4} m^2$  i grubości  $1 \times 10^{-3} m$ . Powłoki do badań tribologicznych i stereometrycznych zostały wytworzone na płytkach z tej samej blachy o powierzchni  $1 \times 10^{-3} m^2$  i grubości  $4 \times 10^{-3} m$ . Katodę w procesie utleniania stanowiła płytka wykonana z ołowiu, o wymiarach odpowiadającym wymiarom próbek.

Tabela 4.1. Skład chemiczny stopu do przeróbki plastycznej EN-AW-5251 [122]

Skład chemiczny, stężenie masowe pierwiastka, %											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	V	Inne	Al
max 0,40	max 0,50	max 0,15	0,10- 0,50	1,7- 2,4	max 0,15	–	max 0,15	max 0,15	–	max 0,05	reszta
1) Pozostałe pierwiastki oddzielnie, łącznie $\leq 0,15\%$											

Powierzchnie próbek przed procesem utleniania były wytrawiane w 5% roztworze KOH, a następnie, celem odwrócenia reakcji trawienia, pobielane w 10% roztworze  $HNO_3$ . Zabiegi trawienia i pobielania kończyły się płukaniem w wodzie destylowanej. Utlenianie powierzchni próbek przeprowadzano w elektrolicie, stanowiącym wodny roztwór kwasów:  $H_2SO_4$ ,  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $C_8H_6O_4$ . Dodatek kwasu  $C_8H_6O_4$ , zapewnia otrzymanie twardych warstw o możliwie największych wymiarach porów i umożliwia prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej.

Do modyfikacji powłoki tlenkowej używano pyłu grafitowego o czystości 99%, którego średni rozmiar ziaren był mniejszy niż  $1 \mu m$ .

## 4.2. Tworzywa do badań tribologicznych

Partnerem tribologicznym w skojarzeniu ślizgowym z warstwami tlenkowymi był trzpień o średnicy  $9 \times 10^{-3}$  m (rys. 4.1 a), wykonany z tworzywa PEEK/BG (prod. ERTA PEEK). Ten wysokogatunkowy kompozyt dzięki dodatkom 10% PTFE, 10% grafitu i 10% włókien węglowych do tworzywa PEEK zapewnia polimerowi wysoką stabilność wymiarową  $25 \times 10^6$  m/m·K, niską nasiąkliwość 0,14% przy wilgotności względnej powietrza 50% oraz zmniejszenie oporów ruchu w skojarzeniach ślizgowych. W efekcie tworzywo PEEK/BG charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, dużą sztywnością i twardością oraz dobrą odpornością na pełzanie i ścieranie. Dzięki tym cechą kompozyt PEEK/BG znajduje zastosowanie w skojarzeniach ślizgowych tarcia technicznie suchego. Przekrój poprzeczny (rys. 4.1 b) oraz przełom (rys. 4.1 c) tworzywa ujawnia jednokierunkowe ułożenie włókien węglowych w strukturze PEEK/BG [123-126].



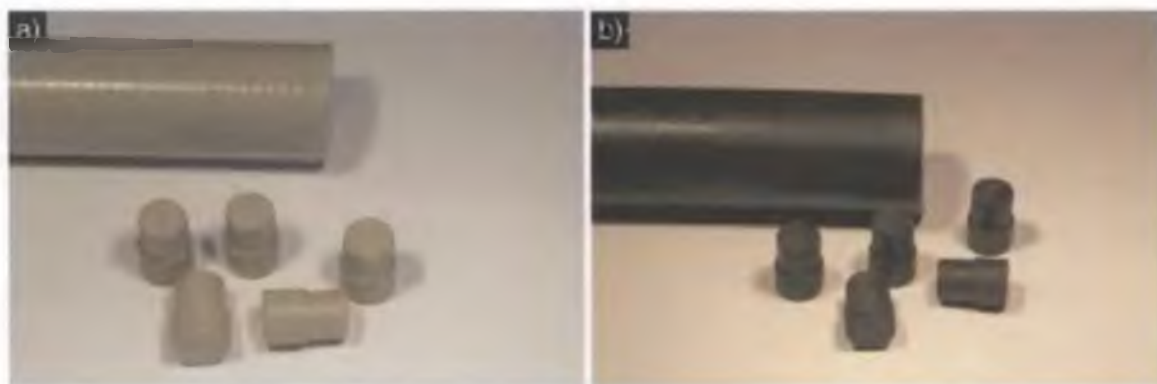
Rys. 4.1. Tworzywo PEEK + 10% PTFE + 10% grafitu + 10% włókien węglowych: a - trzpień przeznaczony do badań tribologicznych, b - przekrój poprzeczny [124], c - przełom [124]

Do badań tribologicznych wykorzystano powierzchnię tworzywa, do której włókna węglowe były ułożone prostopadle. Takie ułożenie włókien węglowych tworzywa do powierzchni współpracującej z powłokami kompozytowymi powoduje większe wartości sił tarcia, jednocześnie zmniejszając zużycie tworzywa [127].

Badania tribologiczne powłok tlenkowych przeprowadzono również w skojarzeniu z tworzywem PEEK oraz T5W (rys. 4.2), celem weryfikacji wyników badań z tworzywem PEEK/BG.

PEEK jest termoplastycznym tworzywem o strukturze liniowego polimeru aromatycznego charakteryzującym się wysoką krystalicznością i wysoką wytrzymałością mechaniczną. Tworzywo to dzięki swym właściwościom: termiczno-mechanicznym (temperatura pracy 523 K), odporności chemicznej oraz niskiej przewodności elektrycznej i temperaturowej ( $0,25 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ ) znajduje szerokie zastosowanie w budowie pojazdów i maszyn, elektrotechnice, mechanice precyzyjnej oraz technice medycznej [124].

Tworzywo T5W to kompozyt wytworzony na osnowie PTFE z fazą dyspersyjną w postaci proszku węgla preparowanego. Dodatek węgla do PTFE, powoduje wzrost odporności mechanicznej, obniżenie rozszerzalności termicznej liniowej oraz obniżenie zużycia ściernego. Tworzywo T5W, dzięki niskiej wartości współczynnika tarcia wykorzystywane jest najczęściej w pneumatycznych i hydraulicznych układach tłok-cylinder, oraz w układach uszczelnień amortyzatorów i zaworów kulowych.



Rys. 4.2. Tworzywa do badań tribologicznych uzupełniających: a - PEEK, b - T5W

## 5. Metody wytwarzania ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych

### 5.1. Metoda duplex

Wytwarzanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium technologią duplex, przeprowadzone zostało przez zastosowanie sekwencyjnie dwóch ustalonych technologii: otrzymywanie powłoki tlenku aluminium na podłożu stopu EN-AW-5251, metodą elektrochemiczną poprzez anodowanie twarde stopów aluminium oraz „nawęglanie” tak otrzymanych powłok w procesie obróbki cieplno-chemicznej w ośrodku stałym stanowiącym pył grafitu.

Anodowanie odbywało się metodą stałoprądową przy użyciu stabilizowanego zasilacza GPR-25H30D. Proces anodowania był prowadzony przy stałym ładunku elektrycznym 180 A·min, stosując gęstość prądową 3 A/dm<sup>2</sup>. Temperatura elektrolitu podczas całego procesu była stała i wynosiła 303 K. Elektrolit podczas procesu anodowania był mieszany ze stałą prędkością około 150 obr/min. Po anodowaniu próbki z wytworzoną warstwą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> były płukane w wodzie destylowanej.

Powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umieszczano następnie w ceramicznych skrzynkach, obsypując je pyłem grafitowym, następnie szczelnie zamknięto i wygrzewano w piecu elektrycznym, w temperaturach 343, 363, 383, 403 K, w czasie 24, 36, 48 h dla każdej z temperatur.



Rys. 5.1. Powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przygotowane do obróbki cieplno-chemicznej

Temperatury „nawęglania” ustalono jako graniczne temperatury rekrytalizacji, tj. (0,1 ÷ 0,2) temperatury topnienia stopów aluminium. Po procesie „nawęglania” powierzchnie powłok zostały oczyszczone sprężonym powietrzem.

## 5.2. Metoda bezpośrednia

Wytwarzanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium technologią bezpośrednią, przeprowadzano w procesie elektrolitycznego utleniania metodą stałoprądową, przy użyciu stabilizowanego zasilacza GPR-25H30D, w wieloskładnikowym elektrolicie z dodatkami kwasów organicznych i pyłu grafitu. Materiały do wytworzenia wszystkich powłok opisano w rozdz. 4.1. Zastosowano cztery elektrolity różniące się zawartością grafitu. Do elektrolitu bazy, stanowiącego wodny roztwór kwasów  $H_2SO_4$ ,  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $C_8H_6O_4$ , dodawano po 10 g grafitu na  $dm^3$  elektrolitu, otrzymując odpowiednio elektrolity o zawartości grafitu  $10 \div 30 \text{ g/dm}^3$  (tab. 5.1). Proces utleniania przeprowadzono przy stałych parametrach dla wszystkich powierzchni. Dla ładunku elektrycznego  $180 \text{ A} \cdot \text{min}$ ., gęstość prądowa wynosiła 2, 3, 4  $A/dm^2$ . Temperatura kąpeli wynosiła 293, 303 K w trakcie całego procesu. Elektrolit podczas procesu anodowania był mieszany ze stałą prędkością około 150 obr/min. Po anodowaniu próbki z wytworzonymi warstwami kompozytowymi były płukane w wodzie destylowanej.

Tabela 5.1. Parametry procesu wytwarzania powłok metodą bezpośrednią

Gęstość prądu [ $A/dm^2$ ]	Temperatura elektrolitu [K]	Ładunek elektryczny [ $A \cdot \text{min}$ ]	Skład elektrolitu
2, 3, 4	293, 303	180	SFS <sup>1)</sup>
2, 3, 4	293, 303	180	SFS + 10 g grafitu/ $dm^3$ elektrolitu
2, 3, 4	293, 303	180	SFS + 20 g grafitu/ $dm^3$ elektrolitu
2, 3, 4	293, 303	180	SFS + 30 g grafitu/ $dm^3$ elektrolitu

<sup>1)</sup> Skrót od pierwszych liter kwasów wchodzących w skład elektrolitu.

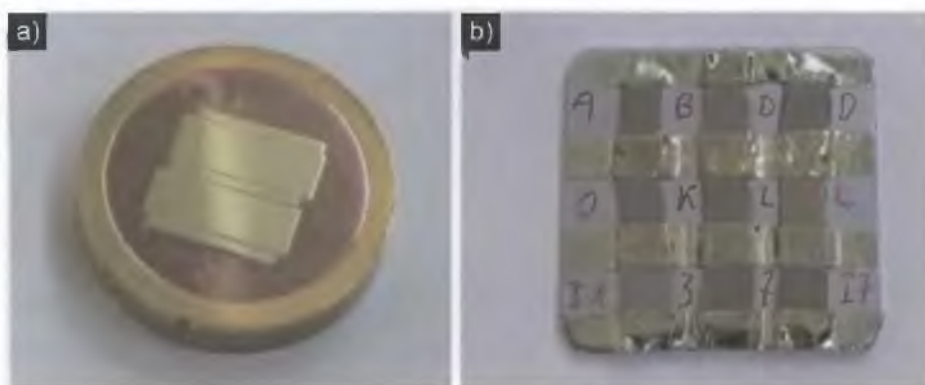
Powyższe parametry wytwarzania warstw kompozytowych zostały wybrane jako najbardziej znamienne, na podstawie wcześniejszych badań analizy dyfrakcji rentgenowskiej, z których wynikało, że największą ilość zabudowanego grafitu w strukturę tlenku, można osiągnąć przy gęstości prądowej  $3 \text{ A/dm}^2$ , w temperaturze 303 K [102].

## 6. Aparatura i metodyka badawcza

### 6.1. Mikroskopowe badania struktury i morfologii powierzchni

Badania struktury i morfologii powierzchni powłok wykonywano elektronowym mikroskopem skaningowym Philips XL30 przy powiększeniach  $2500 \div 200000$ .

Zgłady poprzeczne wykonano przez szlifowanie na papierach ściernych gradacji  $200 \div 2000$  oraz polerowanie na filcu, z użyciem zawiesiny prażonego tlenku aluminium. Polerowanie i trawienie jonowe wykonano urządzeniem PECS 682 firmy Gatan. Warunki polerowania i trawienia wszystkich warstw wynosiły:  $V = 6 \text{ keV}$ ,  $I = 300 \mu\text{A}$ ,  $t = 20 \text{ min.}$  dla polerowania i  $t = 10 \text{ min.}$  dla trawienia. Ponieważ powłoki amorficznego tlenku aluminium nie umożliwiają odprowadzenia elektronów wybitych podczas oddziaływania wiązki mikroskopu, badane powłoki zostały wcześniej napyłone złotem i palladem. Napyłania dokonano również urządzeniem PECS 682 firmy Gatan. Dla warunków prądowych  $V = 10 \text{ keV}$ ,  $I = 400 \mu\text{A}$ , szybkość napyłania wynosiła  $t = 3 \text{ \AA/sek.}$  Napyłanie prowadzono do uzyskania grubości warstwy Ag-Pd równej  $0.5 \text{ k\AA}$ . Tak przygotowane przekroje poprzeczne (rys. 6.1 a) i powierzchnie (rys. 6.1 b) powłok poddano badaniom struktury i morfologii powierzchni.



Rys. 6.1. Przygotowane próbki do badań na mikroskopie skaningowym: a - struktury powłok, b - morfologii powierzchni powłok

Badania struktury powłok kompozytowych wykonano również na mikroskopie transmisyjnym JEM 2010 ARP, firmy JEOL z wysokorozdzielczą kamerą CCD GATAN Orius o zdolności rozdzielczej  $0,194 \text{ nm}$  i przystawką skaningowo-transmisyjną STEM o napięciu przyspieszającym  $200 \text{ kV}$ . Badania zostały przeprowadzone na przekrojach poprzecznych próbek wykonanych metodą „cross-sections” [128].

## 6.2. Badania właściwości mechanicznych

Grubość powłok, zarówno po anodowaniu jak i po obróbce cieplno-chemicznej, mierzono grubościomierzem Dualscope MP40 firmy Fischer, wykorzystującym do pomiaru metodę prądowo-wirową. Miernik wyposażony jest w sondę, którą przykładana się do powierzchni powłoki otrzymując pomiar na wyświetlaczu przyrządu. Wykonywano 10 pomiarów na długości próbki, wyliczając następnie średnią wartość.

Badania mikrotwardości powłok tlenkowych zostały przeprowadzone na zglądach metalograficznych (rys. 6.1 a). Na przekrojach poprzecznych próbek, wykonano wgłębienia mikrotwardościomierzem Hanemanna z wgłębnikiem Vickersa, stosując obciążenie 0,3 N. Wgłębienia wykonano w odległościach 10, 15, 20  $\mu\text{m}$ . od podłoża powłok, w 7 seriach wzdłuż szerokości próbek. Mikrotwardościomierz Hanemanna należy do wyposażenia mikroskopu Neophot, na którym przy powiększeniu 1000 x wykonano zdjęcia przekrojów do dalszej analizy.

Pomiarów przekątnych wgłębień oraz odległości wgłębień od podłoża powłoki dokonano w programie Paint Shop Pro 7, natomiast mikrotwardość wyliczono korzystając ze wzoru:

$$\mu HV_{0,3} = 0,1891 F/d^2 \quad [\text{MPa}] \quad (6.1)$$

gdzie:

$F$  - obciążenie wgłębника mikrotwardościomierza [N],

$d$  - średnia przekątnych wgłębienia [mm].

## 6.3. Badania składu chemicznego

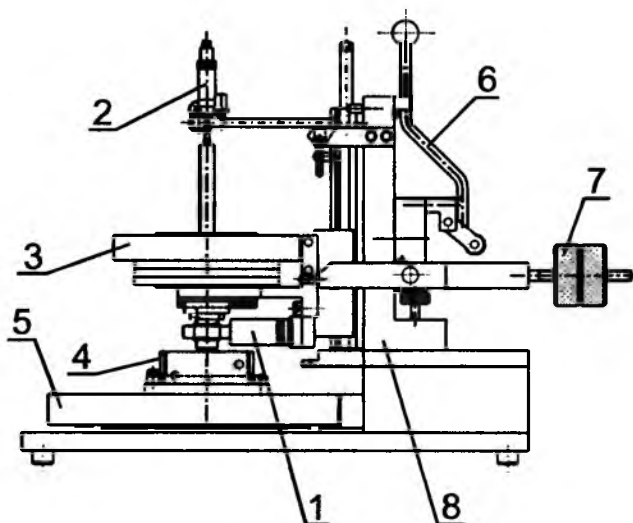
Identyfikację pierwiastków oraz analizę ilościową składu chemicznego powłok wykonywano metodą XPS przy użyciu spektrometru PHI 5700/660 firmy Physical Electronics, wykorzystując technikę fotoelektronów wzbudzonych monochromatyczną wiązką promieni rentgenowskich. Do trawienia jonowego wykorzystano jony  $\text{Ar}^+$  o energii 4 keV. Badania prowadzono na obszarze 2,5 x 2,5 mm, do głębokości 8  $\mu\text{m}$  od powierzchni powłok, dokonując pomiarów po każdym cyklu sputteringu trwającym 10 minut.



Skład fazowy powłok określano metodą wzorców, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy Philips PW 3710 z monochromatorem grafitowym, używając promieniowania  $\text{Co } \alpha_1$  oraz programu komputerowego X'PERT. W trakcie badania zastosowano następujące warunki pomiarowe: napięcie lampy 45 kV, natężenie lampy 30 mA, szybkość przesuwu licznika  $0,01^\circ$ . Zakres kątowy wykonanych dyfraktogramów wynosił  $5^\circ \div 85^\circ 2\theta$ .

#### 6.4. Badania charakterystyk tribologicznych i stereometrycznych

Badania tribologiczne prowadzone były na testerze T-17 (rys. 6.2) typu trzpień-płytką, w ruchu posuwisto-zwrotnym. Testy prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego, w temperaturze otoczenia  $292 \pm 1$  K przy wilgotności względnej powietrza  $30 \pm 5\%$ . Zastosowano stałą wartość nacisku jednostkowego 0,5 MPa i stałą wartość średniej prędkości poślizgu 0,2 m/s dla wszystkich badanych skojarzeń. Badania prowadzono na drodze 6 km, w czterech etapach (docieranie + 3 testy zasadnicze), po których dokonywano pomiaru masy trzpienia. Siłę tarcia mierzono analogowo-cyfrowym przetwornikiem Spider 8, stosując próbkowanie 50 Hz. Akwizycja danych pomiarowych była realizowana przy zastosowaniu programu Catman 4.5.



Rys. 27. Tester T 17: 1 - czujnik siły tarcia, 2 - czujnik zużycia liniowego, 3 - obciążenie, 4 - zbiornik, 5 - stolik, 6 - blokada, 7 - obciążniki wyważające, 8 - korpus [129]

Badań struktury geometrycznej powierzchni powłok dokonano przed i po teście tribologicznym profilografometrem stykowym Form Talysurf Series 2, metodą 3D.

## 7. Wyniki i analiza badań ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą duplex

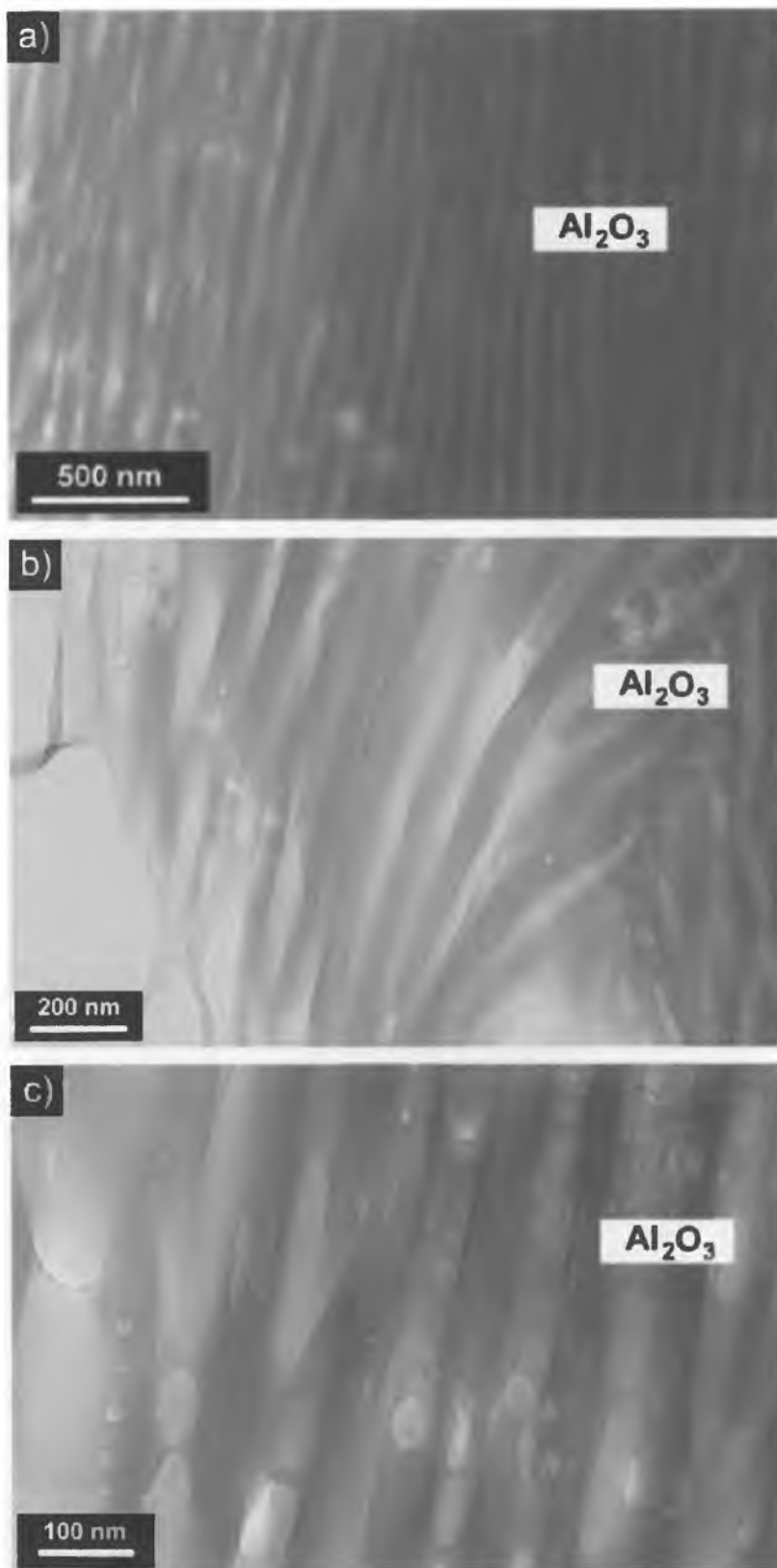
### 7.1. Struktura i morfologia powierzchni

Badania wykonane na elektronowym mikroskopie transmisyjnym, wykazały kolumnowo-włóknistą budowę powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Włókna tlenku aluminium zorientowane są wzdłuż kierunku narastania powłoki na skutek wpływu pola elektrycznego w procesie elektrochemicznym. Włókna tlenku są ułożone w stosunku do siebie w sposób równoległy. W przypadku powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niemodyfikowanych grafitem (rys. 7.1), pomiędzy włóknami tlenku widoczne są wolne przestrzenie, będące kanałem dla migracji jonów tlenu łączących się z materiałem anody w procesie elektrolizy. Przestrzenie te są wolne od jakichkolwiek dyspersji, jednakże przy dużych powiększeniach widoczne są wtrącenia będące pozostałością procesu elektrolizy.

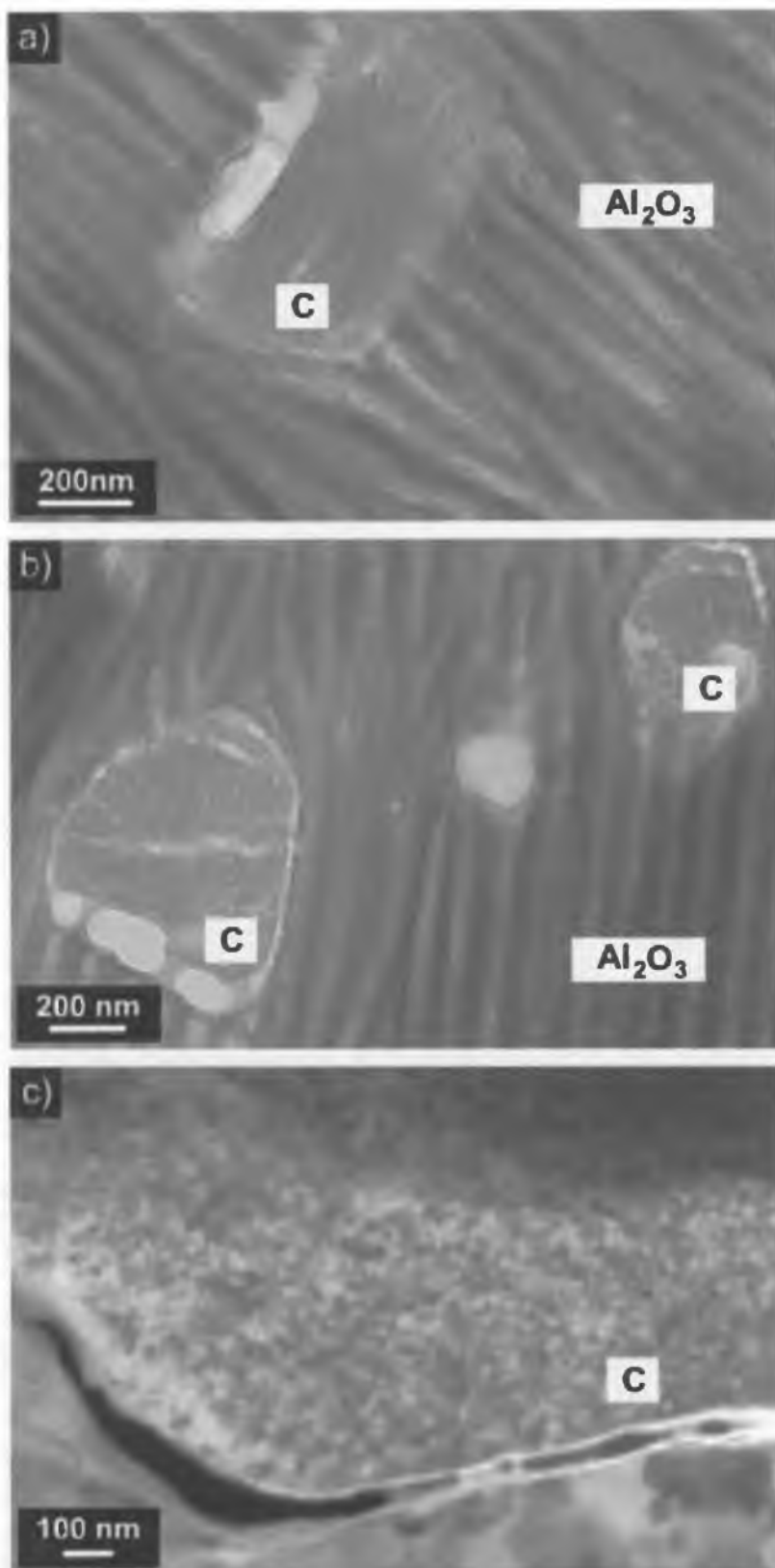
W powłokach modyfikowanych grafitem widoczne są wydzielania węglowe osadzone pomiędzy włóknami warstwy tlenkowej (rys. 7.2). Wydzielania te mają dość słabe połączenie z osnową, gdyż wokół każdego węglowego wydzielania tworzy się otoczek z licznymi nieciągłościami. Wydzielania węglowe mają charakter dyfuzyjny. Występują grupami i składają się ze zgrupowanych małych nanometrycznych cząstek tworzących większe aglomeraty o wymiarach mikrometrycznych.

Zidentyfikowano także w próbkach modyfikowanych grafitem związki węgla z różnymi pierwiastkami (rys. 7.3), oraz wydzielania związków międzymetalicznych aluminium z pierwiastkami będącymi dodatkami stopowymi stopu EN-AW-5251 (rys. 7.4). Brak wydzielen węgla, węgla z aluminium oraz wydzielen w związków międzymetalicznych w próbkach niemodyfikowanej sugeruje, że są one wynikiem przeprowadzonego procesu obróbki cieplno-chemicznej.

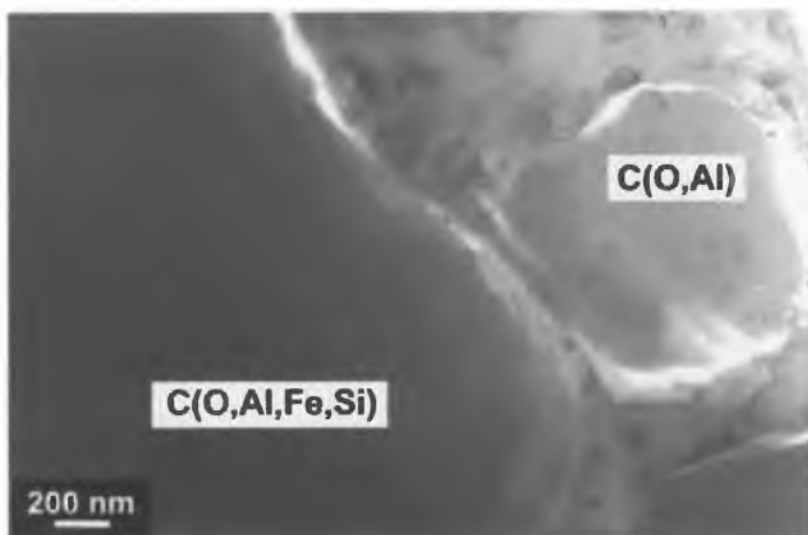
Badania mikroskopowe powłok „nawęglanych” nie wykryły większych różnic w ilości oraz wymiarach wydzielen w węglowych wynikających z zastosowania różnej temperatury i czasu „nawęglania” powłok. Zmiana parametrów obróbki cieplno-chemicznej nie miała również wpływu na rozmiar włókien tlenku oraz przestrzeni między włóknami, których wymiary zależą tylko od zastosowanych w procesie parametrów anodowania.



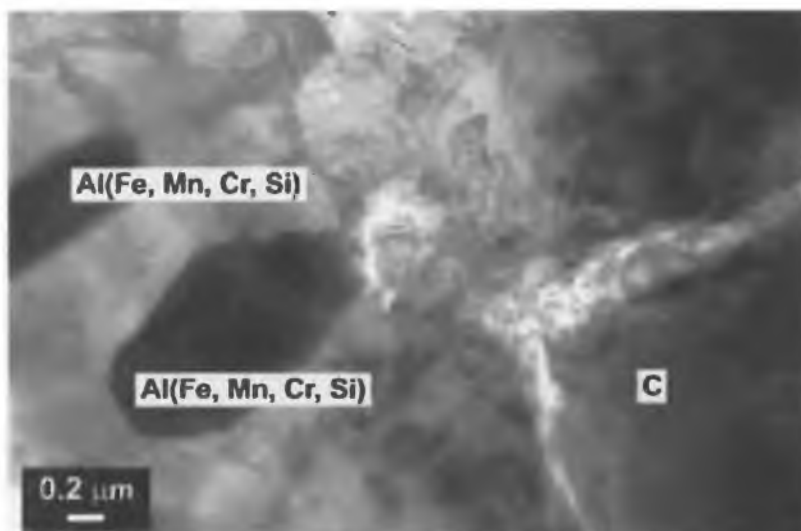
Rys. 7.1. Obraz przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej niemodyfikowanej grafitem, wytwarzanej przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , w temperaturze elektrolitu 303 K: a - pow. 100000 x, b - pow. 150000 x, c - pow. 300000 x



Rys. 7.2. Obraz przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej modyfikowanej grafitem, przy następujących parametrach obróbki cieplno-chemicznej: a - 383 K, 48 h, pow. 100000 x, b - 403 K, 36 h, pow. 100000 x, c - 403 K, 48 h, pow. 300000 x

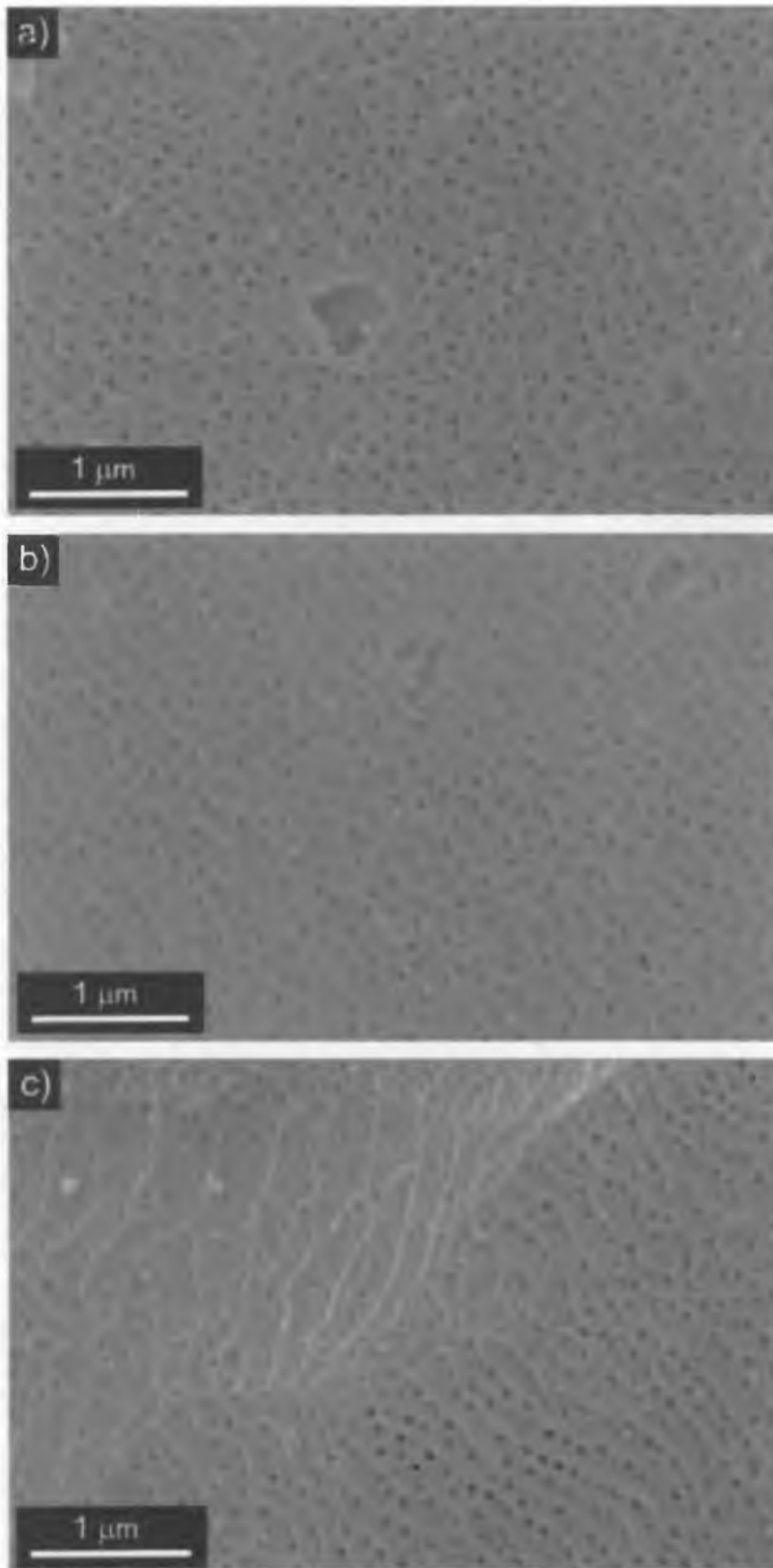


Rys. 7.3. Obraz przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej modyfikowanej grafitem, przy parametrach obróbki cieplno-chemicznej: 403 K, 48 h, pow. 100000 x



Rys. 7.4. Obraz przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej modyfikowanej grafitem, przy parametrach obróbki cieplno-chemicznej: 403 K, 48 h, pow. 100000 x,

Obrazy morfologii powłok tlenkowych (rys. 7.5), wykonane przy zastosowaniu elektronicznej mikroskopii skaningowej, przedstawiają charakterystyczną dla tlenków aluminium porowatość powierzchni, której elementami są makro i mikropory o budowie cylindrycznej. Mikroporowatość widoczna na całej powierzchni powłok, jest efektem kolumnowej budowy tlenku, makropory natomiast powstały w wyniku przeniesienia wad podłoża na powierzchnię powłoki tlenkowej. Analiza obrazów nie wykazała wpływu parametrów obróbki cieplno-chemicznej na porowatość powłok.



Rys. 7.5. Obraz morfologii powierzchni powłoki tlenkowej modyfikowanej grafitem, przy następujących parametrach obróbki cieplno-chemicznej: a - 383 K, 36 h, pow. 25000 x, b - 383 K, 48 h, pow. 25000 x, c - 403 K, 36 h, pow. 25000 x

## 7.2. Grubość warstw

Wyniki pomiarów grubości powłok modyfikowanych grafitem przedstawiono w (tab. 7.1). Grubość powłok zmierzono przed i po obróbce cieplno-chemicznej.

Tabela 7.1. Grubość powłok tlenkowych przed i po obróbce cieplno-chemicznej

Warunki procesu nawęglania	Grubość powłok przed nawęglaniem [ $\mu\text{m}$ ]		Grubość powłok po nawęglaniu [ $\mu\text{m}$ ]		Różnica grubości [ $\mu\text{m}$ ]
	Pomiar	Odchylenie standardowe	Pomiar	Odchylenie standardowe	
343 K, 24 h	44,6	0,7	44,8	0,6	0,2
343 K, 36 h	44,4	0,7	44,8	0,6	0,4
343 K, 48 h	45,5	0,5	45,7	0,5	0,2
363 K, 24 h	45,9	0,6	46,1	0,6	0,2
363 K, 36 h	46,7	0,6	46,7	0,6	0
363 K, 48 h	44,8	0,7	45,0	0,4	0,2
383 K, 24 h	46,2	1,1	46,3	1,1	0,1
383 K, 36 h	47,4	0,9	47,5	1,0	0,1
383 K, 48 h	45,5	0,8	45,6	0,7	0,1
403 K, 24 h	47,1	0,6	47,3	0,7	0,2
403 K, 36 h	46,4	0,6	46,7	0,7	0,3
403 K, 48 h	46,6	0,9	46,7	0,8	0,1

Badania nie wykazały znacznych różnic wynikających z prowadzonego procesu „nawęglania”. Maksymalna różnica grubości wynosiła 0,4 mikrometra. Biorąc pod uwagę dokładność urządzenia wynoszącą 0,1  $\mu\text{m}$  można stwierdzić, że przyrost grubości w wyniku obróbki cieplno-chemicznej nie nastąpił.

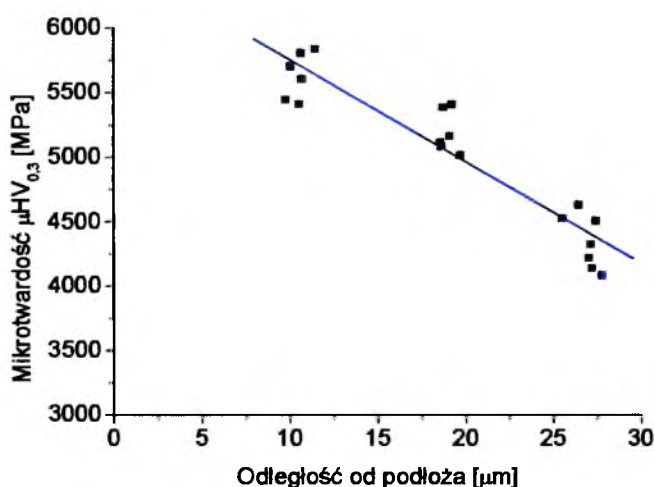
### 7.3. Mikrotwardość warstw

Charakterystyczną cechą powłok tlenkowych jest różna ich twardość w zależności od odległości od podłoża. Z tego powodu ocenę mikrotwardości powłok przeprowadzono na podstawie wgłębień wykonanych w trzech strefach powłoki, przy odległościach 10, 15, 20  $\mu\text{m}$  od podłoża powłok na ich przekrojach poprzecznych (rys. 7.6).



Rys. 7.6. Wgłębienia wykonane mikrotwardościomierzem Hanemanna na przekroju poprzecznym powłoki tlenkowej

W celu porównania mikrotwardości powłok wytwarzanych w różnych warunkach wyznaczono linię trendu z pomiarów mikrotwardości wszystkich wgłębień (rys. 7.7), następnie przeliczono mikrotwardość badanych powłok dla odległości 20  $\mu\text{m}$  od podłoża.



Rys. 7.7. Wpływ miejsca pomiaru na mikrotwardość powłoki tlenkowej

Wyniki pomiarów mikrotwardości powłok wytwarzanych przy różnych parametrach obróbki cieplno-chemicznej przedstawiono w tabeli 7.2.



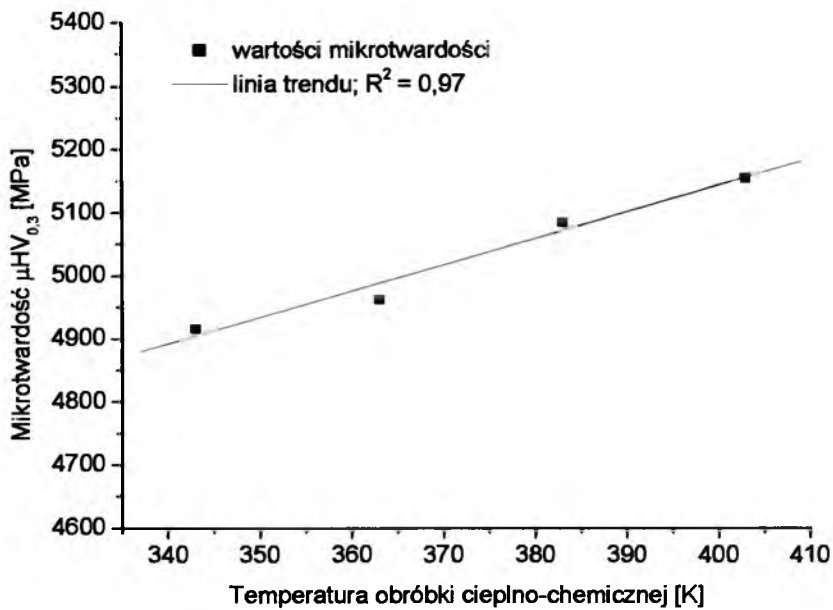
Tabela 7.2. Średnia mikrotwardość powłok tlenkowych po obróbce cieplno-chemicznej

Warunki procesu nawęglania	Pomiar [MPa]	Współczynniki analizy regresji liniowej				
		Przecięcia	Błąd	Zmiennej X	Błąd	R <sup>2</sup>
nie nawęglana	4037,9	5601,1	282,8	-78,1	14,3	0,64
343 K, 36 h	4916,1	5950,4	154,8	-51,7	8	0,68
343 K, 48 h	5027,2	5824,3	146,9	-39,8	7,5	0,6
363 K, 36 h	4962,9	6538,9	144,9	-78,8	7,1	0,87
383 K, 24 h	4844,6	6864,2	480,7	-100,7	24,6	0,7
383 K, 36 h	5084,5	5533,5	439,1	-22,4	23,6	0,08
383 K, 48 h	5358,8	6539,5	466,6	-59	22,4	0,31
403 K, 36 h	5154	6070	410,7	-45,8	20,6	0,33

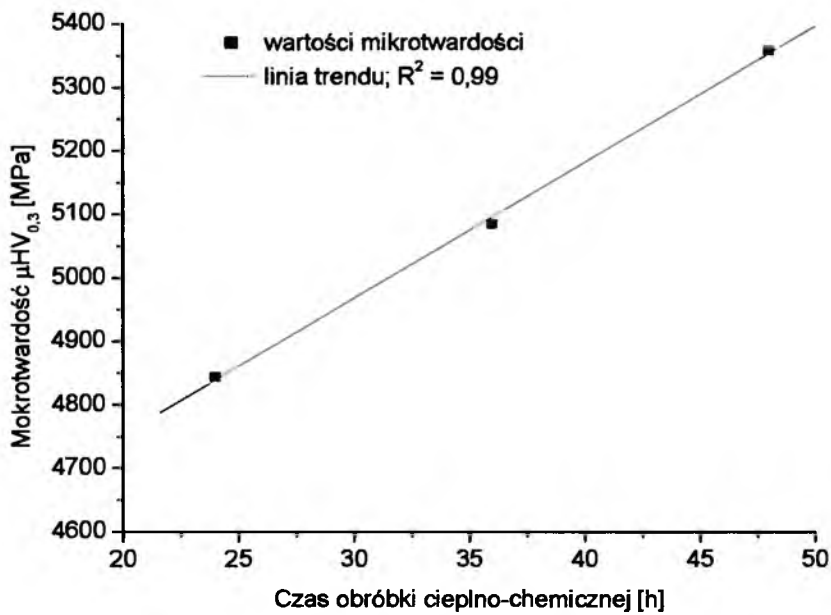
Wartości mikrotwardości wyznaczone dla odległości 20  $\mu\text{m}$  od podłoża warstw wynosiły 4037 ÷ 5358 MPa. Badania wykazały, że powłoki poddane obróbce cieplno-chemicznej w pyłe grafitu posiadają średnio o 20% wyższą mikrotwardość niż warstwa tlenkowa nie poddana obróbce. Najwyższą wartość mikrotwardości uzyskały warstwy „nawęglane” w temperaturze 403 K, w czasie 36 h oraz temperaturze 383 K, w czasie 48 h.

Analizując wpływ parametrów obróbki cieplno-chemicznej na mikrotwardość powłok zauważono zależność liniową. Wzrost temperatury „nawęglania” powoduje wzrost mikrotwardości powłok (rys. 7.8). Podobną zależność można zauważyć analizując wpływ czasu „nawęglania” na mikrotwardość warstw (rys. 7.9). W tym wypadku widoczne jest większe nachylenie linii trendu do osi odciętych co sugeruje, że regulacja czasem obróbki daje lepsze rezultaty.

Badania mikrotwardości powłok tlenkowych wykazały, że podwyższanie temperatury i czasu obróbki cieplno-chemicznej powoduje zwiększenie szybkości dyfuzji a przez to podniesienie twardości powłok.



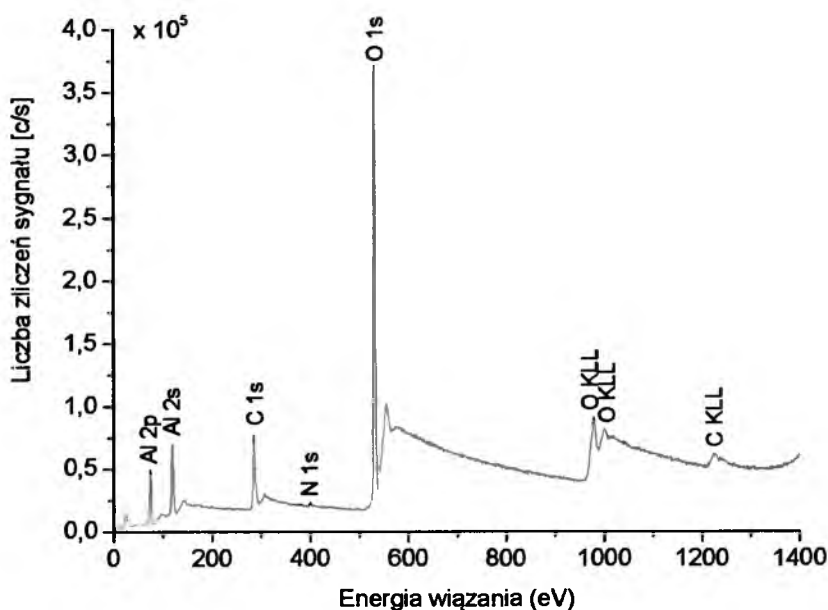
Rys. 7.8. Wpływ temperatury nawęglania na mikrotwardość powłok tlenkowych



Rys. 7.9. Wpływ czasu nawęglania na mikrotwardość powłok tlenkowych

#### 7.4. Określenie składu chemicznego metodą XPS

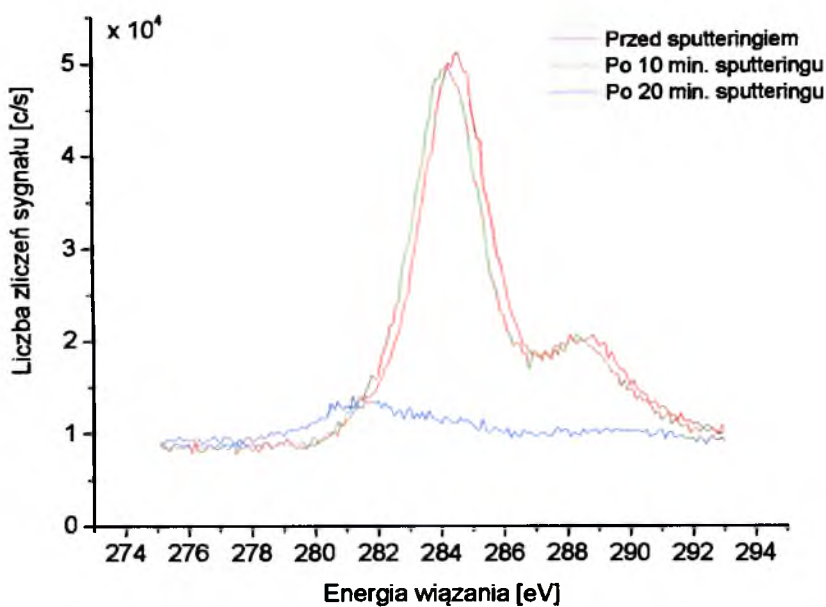
Detekcja składu chemicznego XPS wykonana przed sputteringiem ujawniła dla powłoki kompozytowej „nawęglanej” w temperaturze 383 K, w czasie 36 h, występowanie 26,07% węgla, 0,66% azotu, 52,92% tlenu i 20,36% aluminium (rys. 7.10).



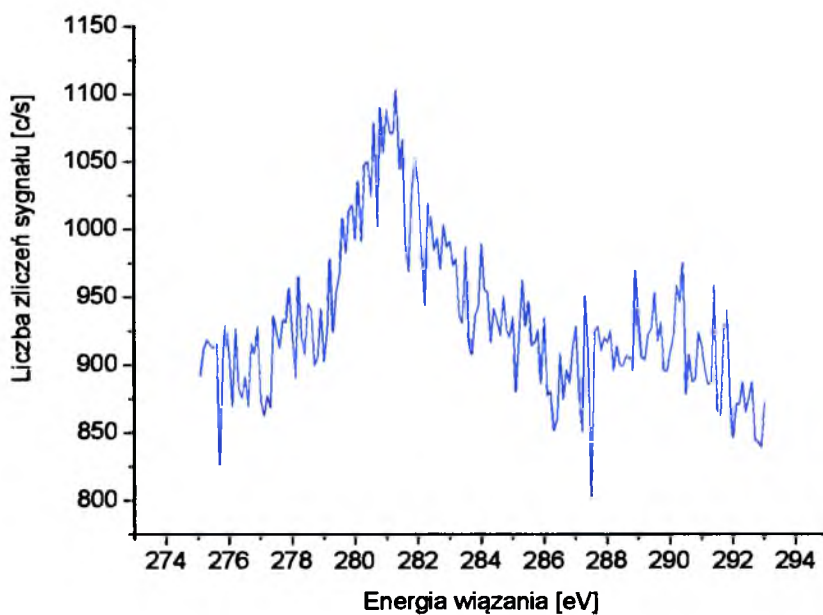
Rys. 7.10. Atomowa koncentracja pierwiastkowa powłoki nawęglanej w temperaturze 383 K, w czasie 36 h wykonana przed sputteringiem

Szczegółowa analiza widm po pierwszych cyklach sputteringiu wykonana dla warstwy kompozytowej (rys. 7.11), ujawniła występowanie węgla w 4 stanach chemicznych. Główna linia widma C1s występowała przy energii 284,6 eV, co odpowiada pojedynczym wiązaniom węgla typu C-H, i związana jest z adsorpcją kwasów karboksylowych z elektrolitu. Dla tej linii widoczne jest również wiązanie węgla z tlenem lub azotem o energii 288,1 eV. Po 10 min. sputteringiu ujawnia się linia o energii wiązania 284,2 eV, która jest charakterystyczna dla wiązań C-C. Tę linię można wiązać z węglem zaadsorbowanym w procesie obróbki cieplno-chemicznej. Dla tej linii występuje również przy energii 288,3 eV wiązanie węgla z tlenem lub azotem. Po kolejnych 10 min. sputteringiu ujawnia się linia o energii wiązania 281,2 eV. Tę energię wiązania można przypisać związkom węgla z metalami występującymi w podłożu warstwy.

Szczegółowa analiza widm w ostatnim cyklu sputteringiu (rys. 7.12) wykazała tylko występowanie węgla o wiązaniu C-Al.



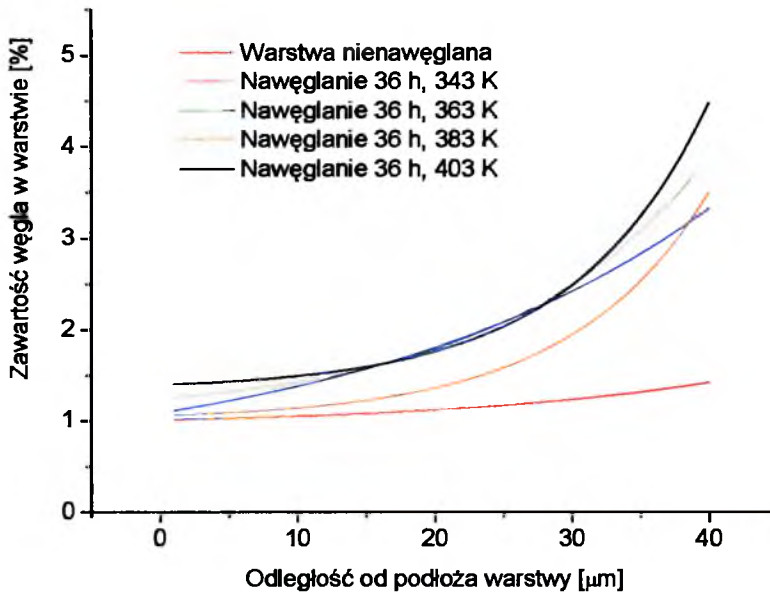
Rys. 7.11. Szczegółowa analiza widm powłoki kompozytowej nawęglanej w temperaturze 383 K, w czasie 36 h, wykonana w pierwszych cyklach sputteringu



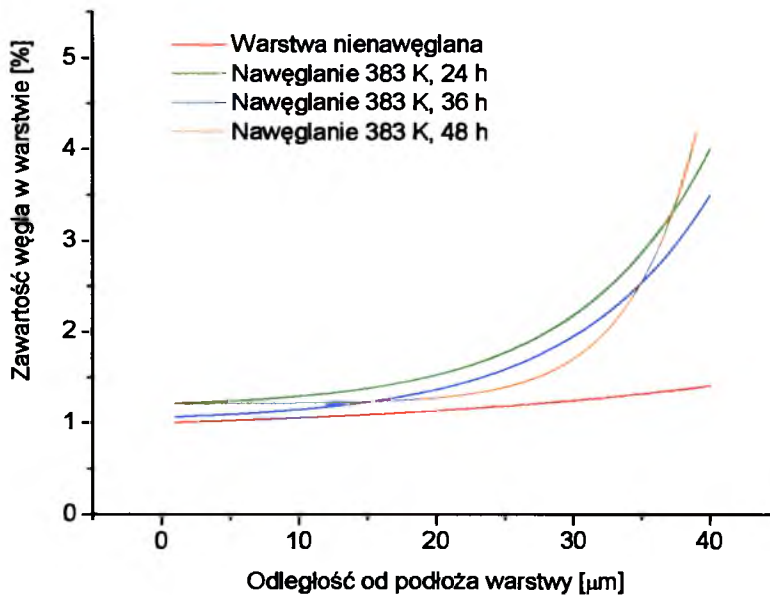
Rys. 7.12. Szczegółowa analiza widm powłoki kompozytowej nawęglanej w temperaturze 383 K, w czasie 36 h, wykonana w ostatnim cyklu sputteringu

## 7.5. Badania spektrometryczne metodą EDS

Badania składu chemicznego przeprowadzone spektrometrem EDS na przekrojach poprzecznych warstw przedstawiono na rysunkach 7.13, 7.14..



Rys. 7.13. Wpływ temperatury obróbki cieplno-chemicznej na zawartość węgla w przekroju warstw powierzchniowych, nawęglanych w stałym czasie 36 h



Rys. 7.14. Wpływ czasu obróbki cieplno-chemicznej na zawartość węgla w przekroju warstw powierzchniowych, nawęglanych w stałej temperaturze 383 K

Badania EDS wykazały różnice zawartości węgla w zależności od warunków obróbki cieplno-chemicznej. Wykazały również, że zawartość węgla w warstwie jest różna dla pomiarów wykonywanych przy różnej odległości od podłoża warstw. Zawartość węgla w warstwach kompozytowych jest dwukrotnie wyższa niż zawartość węgla w warstwie „nienawęglanej” przy pomiarach przeprowadzonych w odległości 30  $\mu\text{m}$  od podłoża powłoki oraz czterokrotnie wyższa niż zawartość węgla w warstwie „nienawęglanej” przy pomiarach przeprowadzonych w odległości 40  $\mu\text{m}$  od podłoża powłoki. Najwyższą zawartością węgla charakteryzuje się warstwa po obróbce cieplno-chemicznej w temperaturze 403 K, przy analizie wpływu zmiany temperatury obróbki cieplno-chemicznej na zawartość węgla w przekroju powłok, „nawęglanych” w stałym czasie 36 h oraz warstwa po obróbce cieplno-chemicznej w czasie 48 h, przy analizie wpływu zmiany czasu obróbki cieplno-chemicznej na zawartość węgla w przekroju powłok, „nawęglanych” w stałej temperaturze 383 K. Z powyższych badań wynika, że podwyższanie temperatury i czasu obróbki cieplno-chemicznej powoduje zwiększenie dyfuzji węgla w powłoce tlenkowej.

## **7.6. Ocena charakterystyk tribologicznych**

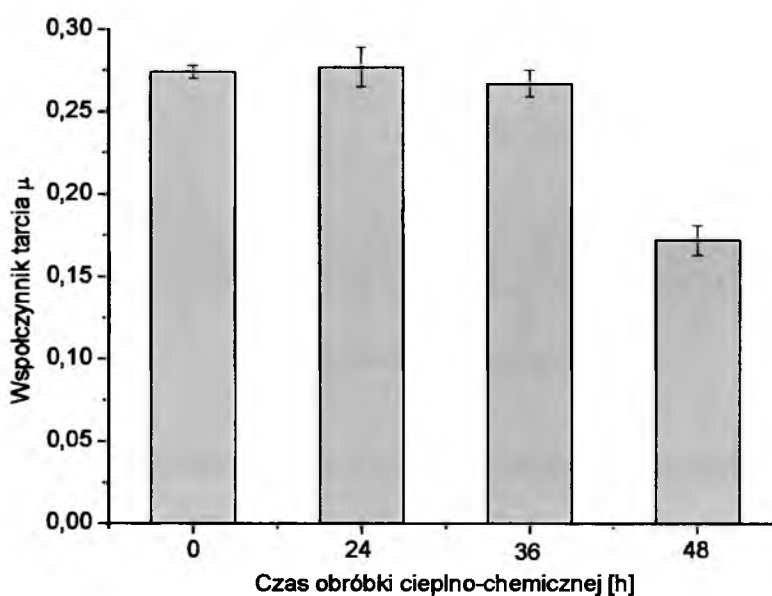
W wyniku przeprowadzonych badań tribologicznych, we wszystkich przypadkach skojarzenia powłok tlenkowych z tworzywami sztucznymi, otrzymano powłoki z naniesionym filmem ślizgowym. Powstawanie polimerowego filmu ślizgowego w skojarzeniach ślizgowych pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego jest ściśle związane z procesem zużywania się tworzywa sztucznego i przenoszenia tworzywa na powierzchnie powłok tlenkowych.

Wyniki badań tribologicznych przedstawiono jako zależności współczynnika tarcia i zużycia tworzywa PEEK/BG w funkcji parametrów obróbki cieplno-chemicznej kompozytowych warstw tlenkowych. Badaniu poddano powłoki wytwarzane przy stałej temperaturze 403 K w czasie 24, 36, 48 h oraz przy stałym czasie w temperaturze 343, 383, 403 K. Testy tribologiczne przeprowadzono również dla powłoki niemodyfikowanej celem porównania wpływu modyfikacji na parametry skojarzenia ślizgowego. Wyniki parametrów tribologicznych skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG przedstawia tabela 7.3.

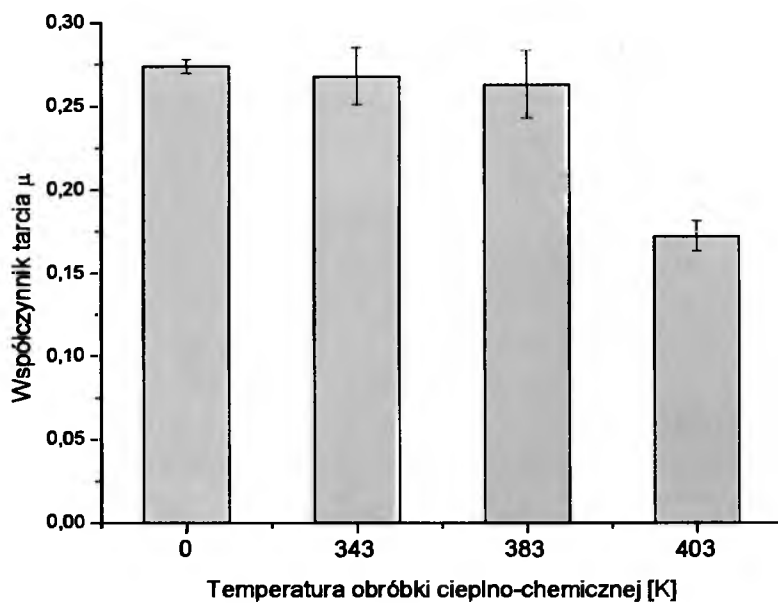
Tabela 7.3. Parametry tribologiczne skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG

Warunki procesu nawęglania	Parametry tribologiczne skojarzenia ślizgowego			
	Współczynnik tarcia $\mu$	Błąd	Ubytek PEEK/BG [mg]	Błąd
nie nawęglana	0,274	0,004	2,02	0,07
403 K, 24 h	0,277	0,012	1,68	0,05
403 K, 36 h	0,267	0,008	1,16	0,06
403 K, 48 h	0,172	0,009	0,47	0,05
343 K, 48 h	0,268	0,017	1,41	0,05
383 K, 48 h	0,263	0,02	1,21	0,08

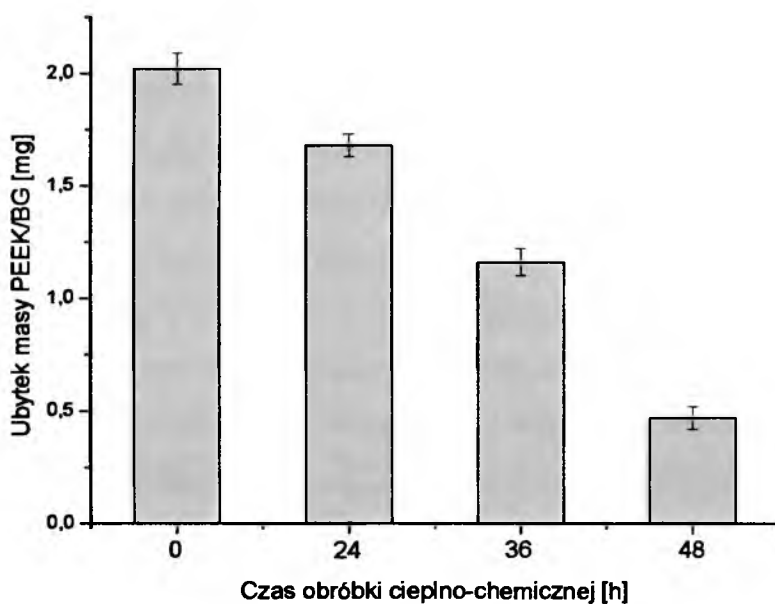
Na podstawie wyników parametrów tribologicznych skojarzenia wykonano wykresy pokazujące wpływ parametrów obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenkowych na wartość współczynnika tarcia i zużycia tworzywa PEEK/BG.



Rys. 7.15. Wpływ zmiany czasu obróbki cieplno-chemicznej na wartość współczynnika tarcia skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG

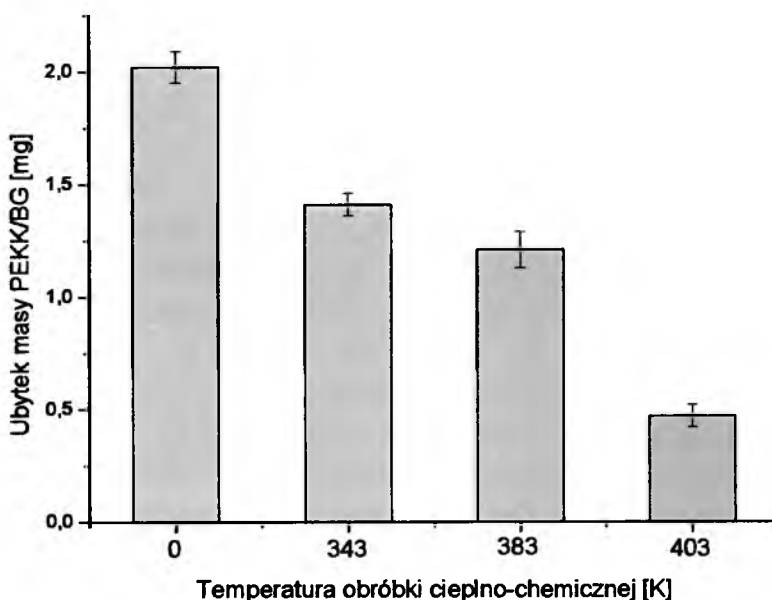


Rys. 7.16. Wpływ zmiany temperatury obróbki cieplno-chemicznej na wartość współczynnika tarcia skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG



Rys. 7.17. Wpływ zmiany czasu obróbki cieplno-chemicznej na wartość zużycia tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłoką tlenkową





Rys. 7.18. Wpływ zmiany temperatury obróbki cieplno-chemicznej na wartość zużycia tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłoką tlenkową

Analizując wpływ czasu (przy stałej temperaturze 403 K) obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenku aluminium na wartość współczynnika tarcia (rys. 7.15) i zużycia tworzywa w skojarzeniu ślizgowym (rys. 7.17), widoczne jest zmniejszenie wartości parametrów tribologicznych wraz ze wzrostem czasu obróbki warstw tlenkowych. Współczynnik tarcia warstwy „nienawęglanej” oraz warstw „nawęglanych” w czasie 24 i 36 h różni się niewiele i wynosi  $\mu = 0,27$ , natomiast współczynnik tarcia warstwy nawęglanej w czasie 48 h jest dużo niższy niż warstwy „nienawęglanej” i wynosi  $\mu = 0,17$ . Zależność zużycia masy tworzywa od czasu obróbki cieplno-chemicznej kształtowała się w sposób liniowy, w zakresie od 2,02 mg dla warstwy „nienawęglanej”, do 0,47 mg dla warstwy „nawęglanej” w czasie 48 h.

Wykres wpływu temperatury (przy stałym czasie 48 h) obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenku aluminium na wartość współczynnika tarcia i zużycia tworzywa w skojarzeniu ślizgowym (rys. 7.16, 7.18), przedstawia bardzo podobny charakter zmian parametrów tribologicznych jak w powyższym przypadku.

Testy tribologiczne dla skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK oraz T5W przeprowadzono tylko dla powłoki niemodyfikowanej oraz powłoki modyfikowanej w temperaturze 403 K, w czasie 48 h. Wyniki przedstawia tabela 7.4, 7.5.

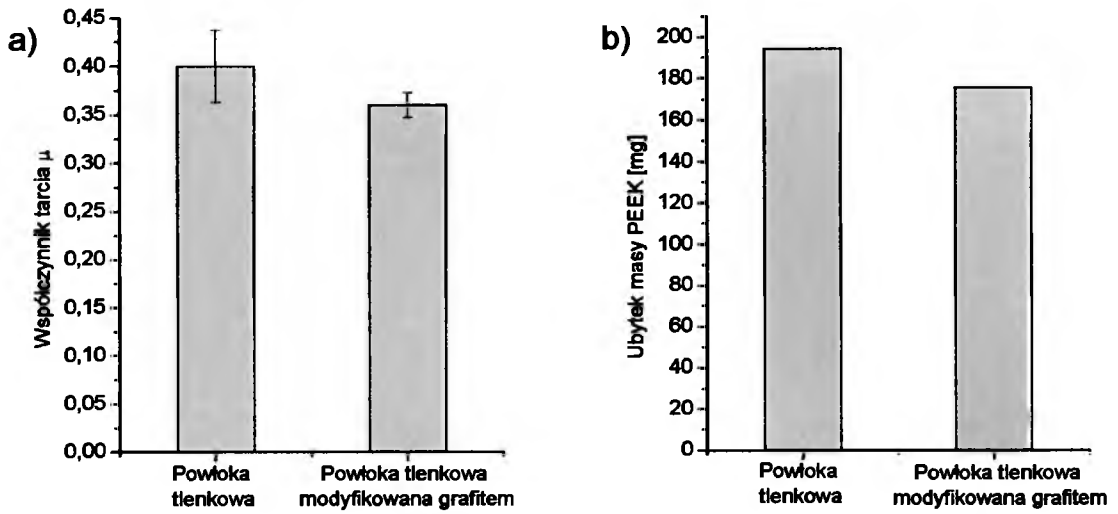
Tabela 7.4. Parametry tribologiczne dla powłoki tlenkowej niemodyfikowanej

Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Parametry tribologiczne skojarzenia ślizgowego			
	Współczynnik tarcia $\mu$	Błąd	Ubytek masy tworzywa [mg]	Błąd
PEEK	0,4	0,037	194,17	0,05
PEEK/BG	0,27	0,004	2,02	0,07
T5W	0,14	0,004	0,3	0,04

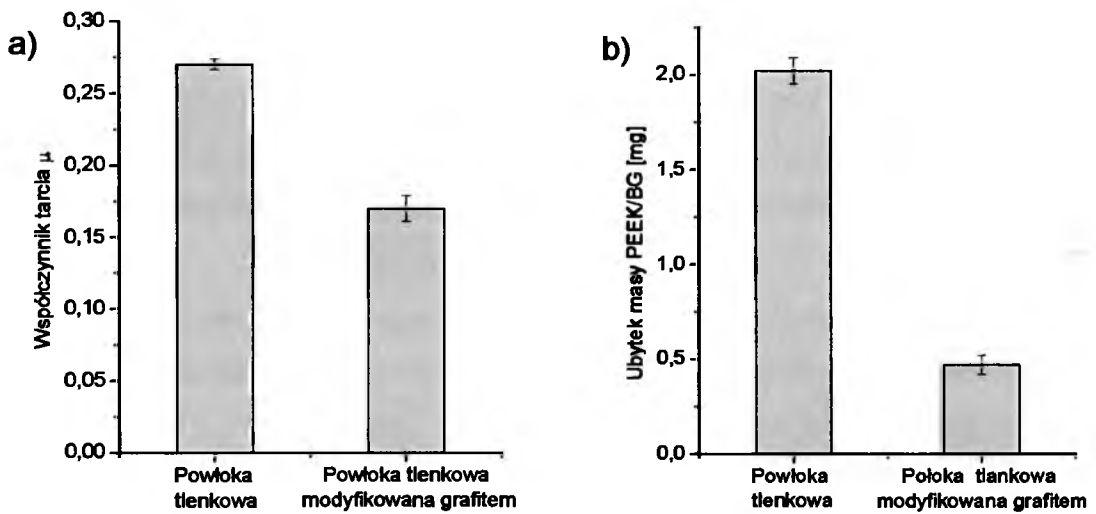
Tabela 7.5. Parametry tribologiczne dla powłoki tlenkowej nawęglanej w 403 K, 48 h

Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Parametry tribologiczne skojarzenia ślizgowego			
	Współczynnik tarcia $\mu$	Błąd	Ubytek masy tworzywa [mg]	Błąd
PEEK	0,36	0,013	175,8	0,06
PEEK/BG	0,17	0,009	0,47	0,05
T5W	0,13	0,003	0,25	0,04

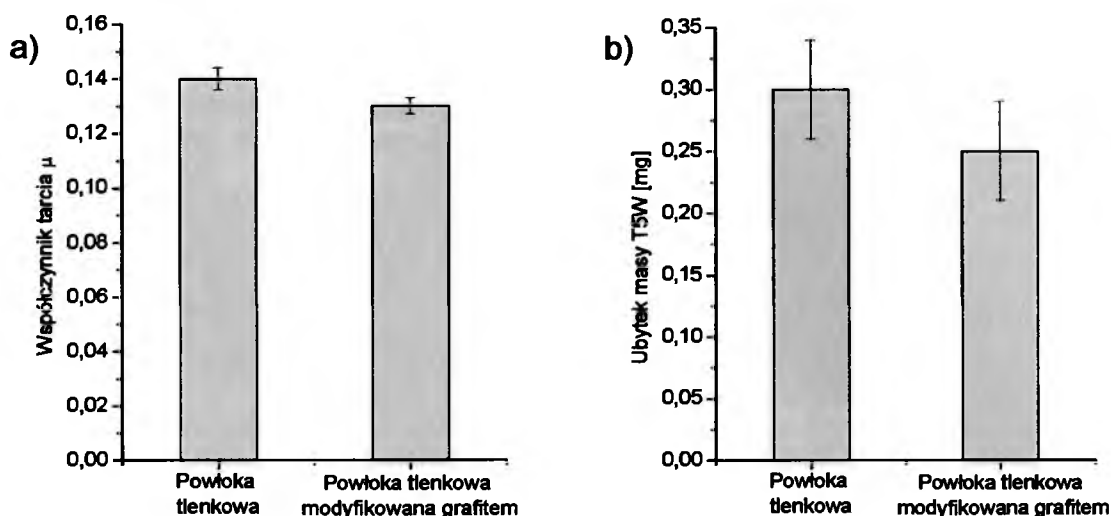
Na podstawie wyników parametrów tribologicznych zawartych w (tab. 7.4, 7.5) sporządzono wykresy wpływu modyfikacji powłoki tlenkowej na wartości współczynnika tarcia i zużycia masy tworzywa PEEK (rys. 7.19), tworzywa PEEK/BG (rys. 7.20) oraz tworzywa T5W (rys. 7.21) w skojarzeniu z powłoką tlenkową niemodyfikowaną oraz powłoką tlenkową po obróbce cieplno-chemicznej w temperaturze 403 K, w czasie 48 h.



Rys. 7.19. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem PEEK: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa



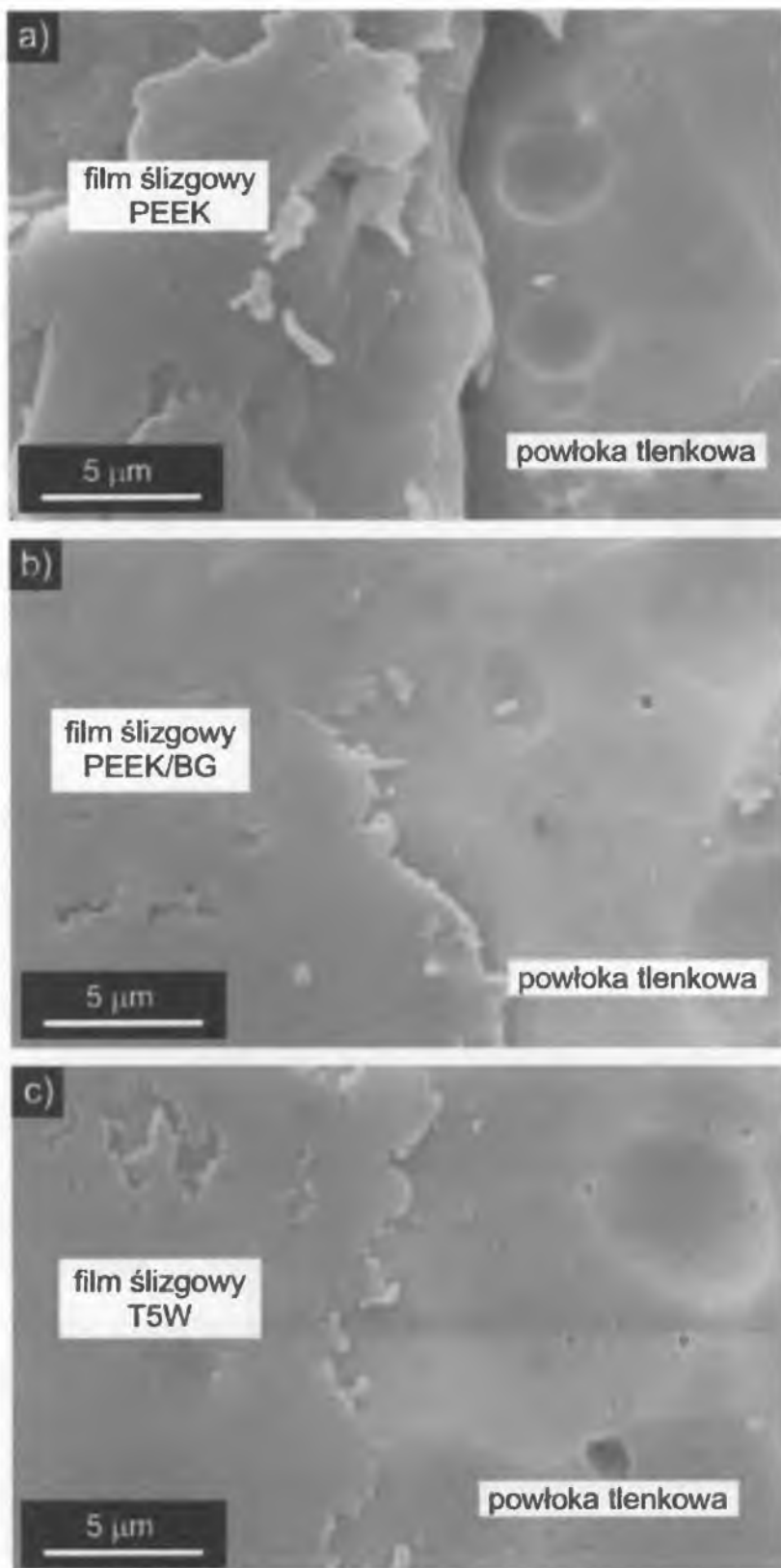
Rys. 7.20. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem PEEK/BG: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa



Rys. 7.21. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem T5W: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa

Analiza współczynnika tarcia par ślizgowych i zużycia masy polimerów, wykazała wpływ modyfikacji powłok tlenkowych grafitem na wartości parametrów tribologicznych. Skojarzenie powłok tlenkowych z tworzywem PEEK (rys. 7.19), odznacza się wysoką wartością współczynnika tarcia oraz znacznym zużyciem tworzywa. Modyfikacja powłok grafitem powoduje obniżenie parametrów tribologicznych, lecz jest niewystarczającym zabiegiem na zastosowanie tworzywa PEEK w niesmarowanych węzłach kinematycznych. Znacznie lepszą skuteczność smarowania polimerowego uzyskano dla skojarzenia powłok tlenkowych z polimerem PEEK/BG (rys. 7.20). Wartość współczynnika tarcia była prawie dwukrotnie mniejsza, natomiast zużycie tworzywa obniżyło się stukrotnie. W przypadku skojarzenia powłok z tworzywem PEEK/BG również zauważono pozytywny wpływ modyfikacji powłok tlenkowych grafitem. Zastosowanie polimeru T5W w skojarzeniu spowodowało zwiększenie nośności pary ślizgowej oraz zmniejszenie wartości parametrów tribologicznych (rys. 7.21) w porównaniu z tworzywem PEEK/BG. Również w tym przypadku widoczna jest poprawa nośności powierzchni skojarzenia, spowodowana modyfikacją powłok tlenkowych wytwarzanych na stopach aluminium.

Obserwacje mikroskopowe filmów ślizgowych wytworzonych na powłokach tlenkowych wykazały wpływ doboru tworzywa w badaniach tribologicznych na grubość powstającego filmu ślizgowego. Na (rys. 7.22) przedstawiono przykładowe obrazy powłok współpracujących ślizgowo z tworzywem PEEK, PEEK/BG oraz T5W.



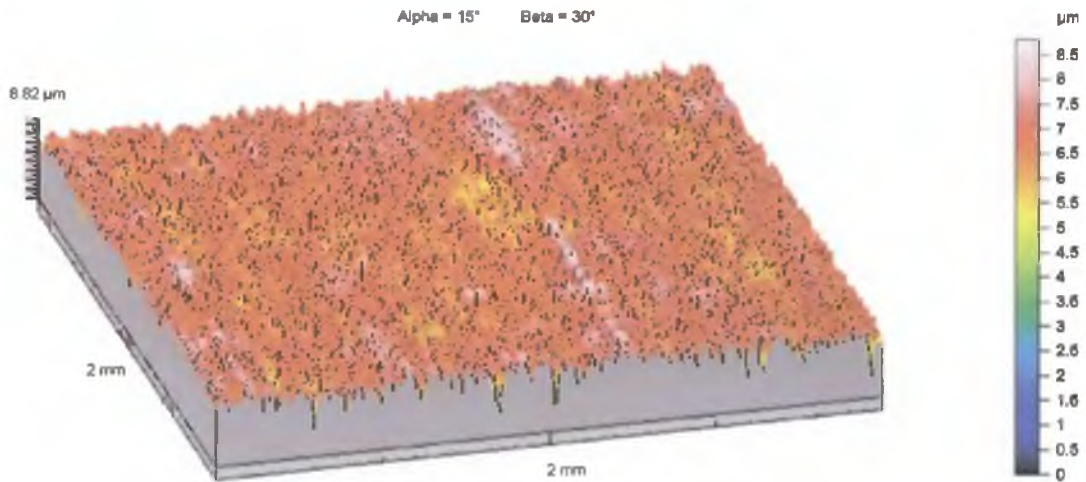
Rys. 7.22. Powłoka tlenkowa po współpracy ślizgowej w warunkach tarcia technicznie suchego z tworzywem: a - PEEK, b - PEEK/BG, c - T5W

Na powierzchniach powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem PEEK (rys. 7.22 a), zaobserwowano kilkumikrometrowej grubości film ślizgowy, będący prawdopodobnie efektem szepień adhezyjnych, co w efekcie skutkowało wysokim zużyciem tworzywa (194 mg). Analiza powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem PEEK/BG (rys. 7.22 b), wykazała naniesienie filmu ślizgowego o znacznie mniejszej grubości niż w przypadku tworzywa PEEK. Modyfikacja polimeru PTFE, grafitem oraz włóknami węglowymi spowodowała znaczne zmniejszenie grubości tworzącego się filmu ślizgowego oraz stukrotne zmniejszenie zużycia tworzywa (2 mg). Najmniejsze zużycie tworzywa (0,3 mg) uzyskano w skojarzeniu powłok tlenkowych z tworzywem T5W. Analiza filmu ślizgowego (rys. 7.22 c), wykazała jednak niewielkie różnice w grubości w porównaniu z filmem ślizgowym z tworzywa PEEK/BG. Większe zużycie tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłokami tlenkowymi jest efektem większego „pylenia tworzywa”.

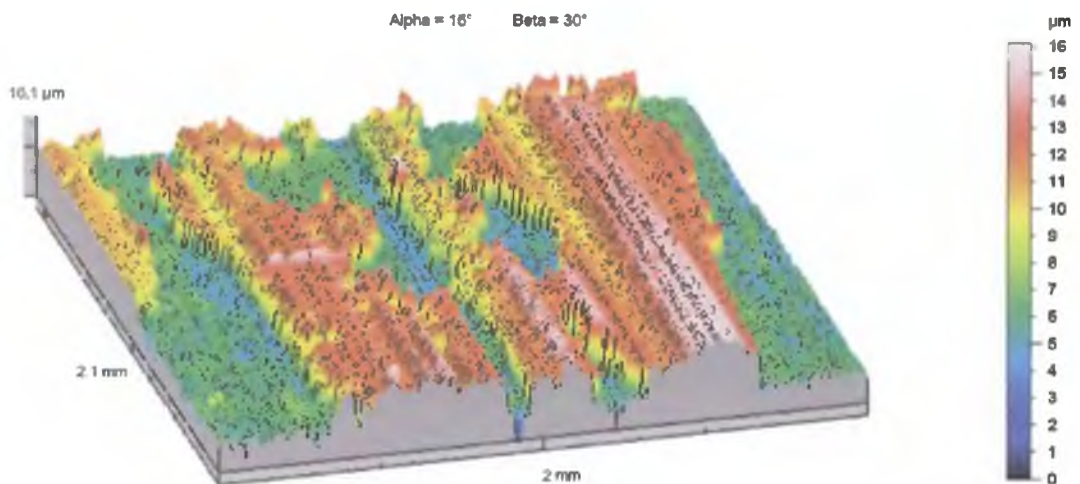
### **7.7. Struktura geometryczna powierzchni**

Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok tlenkowych przeprowadzono celem wyznaczenia chropowatości powłok, która znacząco wpływa na przebieg zjawisk tribologicznych współpracujących elementów węzła kinematycznego. Przeprowadzenie badań stereometrycznych umożliwiło ocenę przygotowania powierzchni powłok do współpracy ślizgowej, oraz zmian wynikających z wykonanych testów tribologicznych.

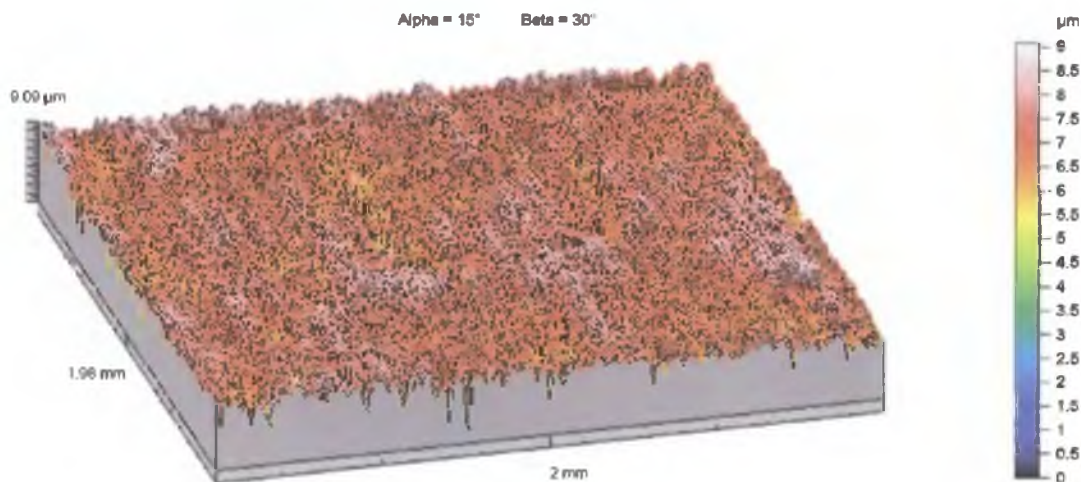
Badania stereometryczne przeprowadzono dla wszystkich powierzchni powłok w ujęciu 3D przed i po testach tribologicznych. Obrazy izometryczne powierzchni powłok (rys. 7.23 ÷ 7.28) zostały przedstawione tylko dla powłoki modyfikowanej grafitem, która w badaniach tribologicznych wykazała najbardziej korzystne wartości parametrów (najniższy współczynnik tarcia, najmniejsze zużycie masy tworzywa współpracującego z powłoką). W (tab. 7.6 ÷ 7.8) przedstawiono parametry amplitudowe oraz parametry krzywej Abbott'a dla wszystkich badanych powłok.



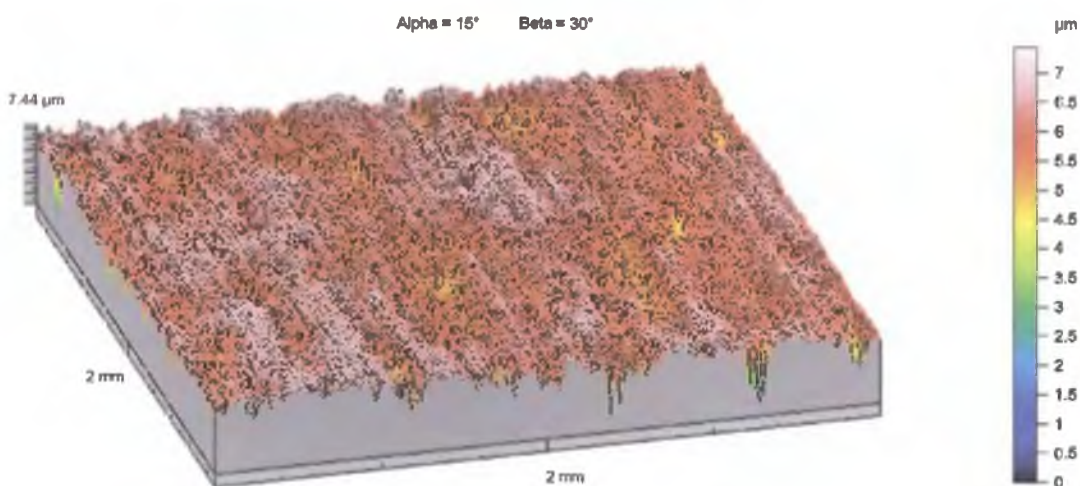
Rys. 7.23. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem PEEK.



Rys. 7.24. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem PEEK.

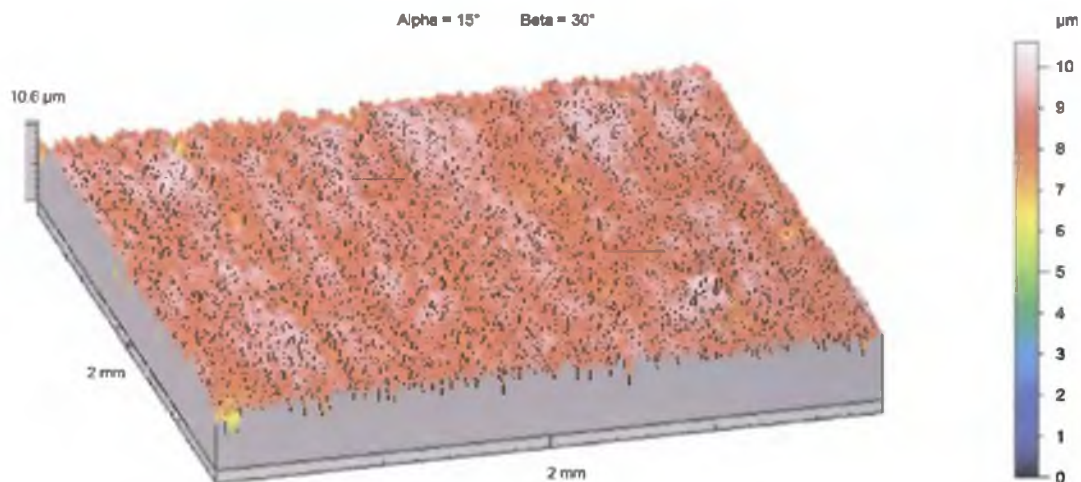


Rys. 7.25. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem PEEK/BG.

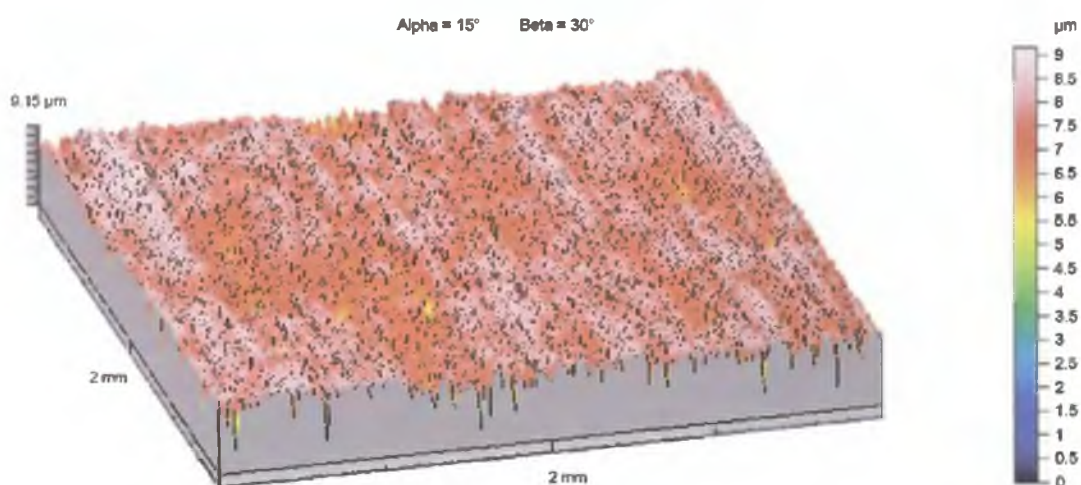


Rys. 7.26. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem PEEK/BG.





Rys. 7.27. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem T5W.



Rys. 7.28. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , poddanej obróbce cieplnochemicznej w temperaturze 403 K w czasie 48 h. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem T5W.

Tabela 7.6. Parametry chropowatości powłok tlenkowych przed i po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG

Warunki procesu nawęglania	Badanie przed / po tarcia	Parametry amplitudowe				Parametry krzywej Abbott'a		
		$Sq$ [μm]	$Sz$ [μm]	$Ssk$	$Sku$	$Sk$ [μm]	$Spk$ [μm]	$Svk$ [μm]
nie nawęglana	przed	0,902	8,291	-1,67	8,195	1,761	0,425	1,713
	po	0,830	7,670	-1,17	5,986	1,325	0,722	1,448
403 K, 24 h	przed	1,004	8,458	-1,72	8,193	1,909	0,452	1,984
	po	1,211	9,859	-0,41	3,322	3,283	0,919	1,323
403 K, 36 h	przed	0,991	8,506	-1,71	8,133	1,884	0,425	1,932
	po	0,955	8,083	-0,88	4,344	2,200	0,518	1,314
403 K, 48 h	przed	0,987	8,963	-1,87	9,147	1,790	0,436	1,998
	po	0,776	7,293	-2,27	11,45	1,190	0,269	1,558
343 K, 48 h	przed	0,929	8,035	-1,68	8,220	1,825	0,399	1,779
	po	0,994	8,118	-0,26	4,436	2,109	1,133	1,372
383 K, 48 h	przed	0,881	8,000	-1,60	8,000	1,708	0,468	1,676
	po	0,990	7,818	-0,57	3,987	2,319	0,760	1,310

Analizując parametry chropowatości powierzchni powłok tlenkowych można zauważyć, że ich wartości przed testem tribologicznym są porównywalne, niezależnie od warunków modyfikacji powłok prowadzonej w trakcie obróbki cieplno-chemicznej. Wartości średniego kwadratowego odchylenia powierzchni  $Sq$  oraz całkowitej wysokości chropowatości  $Sz$  wskazują na niską chropowatość powierzchni powłok tlenkowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną. Współczynnik asymetrii  $Ssk$  we wszystkich przypadkach posiada ujemną wartość co wskazuje na koncentrację materiału w pobliżu wierzchołków profilu. Ujemna wartość współczynnika asymetrii jest bardzo pożądana dla powłok przeznaczonych do skojarzeń ślizgowych z tworzywami polimerowymi i oznacza,

że badana powierzchnia jest dobrą powierzchnią łożyskową. Wartości współczynnika nachylenia  $Sku$  będącego miarą ostrości krzywej rozkładu gęstości rzędnych profilu świadczą o obecności wysokich i ostrych wierzchołków lub głębokich dolin na profilu powierzchni. Parametry krzywej Abbott'a pozwalają na wyciągnięcie wniosków o powierzchniach poddanych testom tarciovo-żuźyciowym. Parametry nie tylko charakteryzują chropowatość powierzchni, ale dają znaczącą informację o kształcie profilu.

Parametry chropowatości  $Sq$  i  $Sz$  powłok tlenkowych po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG wykazały niewielkie zmiany. W niektórych przypadkach można zauważyć ich wzrost w niektórych zmniejszenie. Parametr  $Ssk$  po współpracy tribologicznej zachował ujemną wartość, co świadczy w dalszym ciągu o łożyskowym charakterze powierzchni. W przypadku powłoki poddanej „nawęglaniu” w temperaturze 403 K, w czasie 48 h widoczne jest obniżenie parametru  $Ssk$ , co może świadczyć o większej przydatności powłoki do dalszej współpracy ślizgowej. Może również być efektem głębokich zarysowań, na które to w/w parametr jest bardzo wrażliwy. Głębokość rdzenia chropowatości  $Sk$ , będący miarą chropowatości po okresie docierania wskazuje, że dla powłoki „nienawęglanej” oraz poddanej obróbce w temperaturze 403 K, w czasie 48 h obciążalność powłok wzrosła. Najniższa wartość parametru  $Spk$  została wyznaczona również dla powłoki poddanej obróbce w temperaturze 403 K, w czasie 48 h. Niska wartość parametru jest miarą dużej odporności powłoki na ścieranie. We wszystkich przypadkach badanych powłok widoczne jest obniżenie zredukowanej głębokości wzniesień  $Svk$ . Parametr ten jest miarą zdolności utrzymywania ośrodka smarowego na powierzchni ślizgowej. Spadek wartości parametru  $Svk$  świadczy o mniejszej zdolności przeniesienia polimeru na powierzchnie tlenku.

Analiza parametrów chropowatości powierzchni powłok współpracujących z polimerem PEEK (tab. 7.7, 7.8) wykazała znacznie większe różnice ich wartości po współpracy ślizgowej niż miało to miejsce w przypadku tworzywa PEEK/BG oraz T5W. Znaczne podwyższenie wartości parametrów  $Sq$ ,  $Sz$ ,  $Ssk$  oraz obniżenie wartości parametrów  $Sq$ ,  $Sk$ ,  $Spk$  dyskwalifikują skojarzenie takich materiałów jako współpracujące w warunkach tarcia technicznie suchego. Warto jednak zauważyć, że powłoka „nawęglana” wykazała o 50% niższe wartości parametrów amplitudowych niż powłoka niemodyfikowana podczas współpracy z tworzywem PEEK.

Tabela 7.7. Parametry chropowatości powłoki tlenkowej niemodyfikowanej

Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Badanie przed / po tarcie	Parametry amplitudowe				Parametry krzywej Abbott'a		
		<i>Sq</i> [μm]	<i>Sz</i> [μm]	<i>Ssk</i>	<i>Sku</i>	<i>Sk</i> [μm]	<i>Spk</i> [μm]	<i>Svk</i> [μm]
PEEK	przed	1,144	11,33	-2,37	13,25	1,925	0,471	2,304
	po	5,141	33,64	1,315	5,995	3,214	13,23	1,897
PEEK/BG	przed	0,902	8,291	-1,67	8,195	1,761	0,425	1,713
	po	0,830	7,670	-1,17	5,986	1,325	0,722	1,448
T5W	przed	0,953	8,656	-1,83	9,268	1,774	0,454	1,855
	po	0,833	7,920	-1,70	9,238	1,717	0,404	1,467

Tabela 7.8. Parametry chropowatości powłoki tlenkowej nawęglanej w 403 K, 48 h

Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Badanie przed / po tarcie	Parametry amplitudowe				Parametry krzywej Abbott'a		
		<i>Sq</i> [μm]	<i>Sz</i> [μm]	<i>Ssk</i>	<i>Sku</i>	<i>Sk</i> [μm]	<i>Spk</i> [μm]	<i>Svk</i> [μm]
PEEK	przed	0,984	8,749	-1,68	8,058	1,825	0,491	1,911
	po	3,411	15,93	0,123	1,677	6,268	4,127	1,920
PEEK/BG	przed	0,987	8,963	-1,87	9,147	1,790	0,436	1,998
	po	0,776	7,293	-2,27	11,45	1,190	0,269	1,558
T5W	przed	1,129	10,38	-1,99	9,935	2,016	0,440	2,255
	po	1,096	9,011	-1,90	8,571	1,885	0,291	2,177

## 7.8. Dyskusja wyników

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz opracowanych wyników można stwierdzić, że „nawęglanie” warstw tlenku aluminium wytworzonego na podłożu stopu EN-AW-5251 metodą elektrochemiczną, pozwala na otrzymanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych w wyniku obróbki cieplno-chemicznej.

Kompozytowe powłoki tlenkowe posiadają kolumnowo-włóknistą strukturę zorientowaną wzdłuż kierunku narastania warstwy z osadzonymi pomiędzy włóknami warstwy tlenkowej wydzieleniami węglowymi. Wydzielenia te mają charakter dyfuzyjny i składają się ze zgrupowanych małych nanometrycznych cząstek tworzących większe aglomeraty o wymiarach mikrometrycznych. Powłoki wykazują charakterystyczną dla tlenków aluminium rozwiniętą porowatość powierzchni, której elementami są makro i mikropory, wykorzystywane w przypadku skojarzeń ślizgowych jako zasobniki smarne.

Badania grubości powłok przeprowadzone przed i po procesie obróbki cieplno-chemicznej wykazały, że proces „nawęglania” nie wpływa na zmianę grubości powłok.

Proces obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenku aluminium pociąga za sobą wzrost mikrotwardości warstw. Badania wykazały, że powłoki poddane obróbce cieplno-chemicznej w pyłe grafitu posiadają średnio o 20% wyższą mikrotwardość niż warstwa tlenkowa nie poddana obróbce. Najwyższą wartość mikrotwardości wykazują powłoki „nawęglane” w temperaturze 403 K, w czasie 36 h oraz temperaturze 383 K, w czasie 48 h. Podwyższanie temperatury i czasu nawęglania powoduje zwiększenie szybkości dyfuzji węgla do powłoki tlenkowej co skutkuje podwyższeniem twardości powłok.

Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe otrzymane metodą duplex cechują się podwyższoną zawartością związków węgla. Badania wykazały występowanie węgla w 4 stanach chemicznych. Wyłączając wiązania C-C, które jest wynikiem zaadsorbowania węgla w procesie obróbki cieplno-chemicznej wykryto również wiązania węgla z tlenem, wodorem i metalami występującymi w podłożu warstwy. Zawartość węgla w warstwach „nawęglanych” jest największa na powierzchni 26 % i maleje wzdłuż przekroju poprzecznego warstwy do 2 %. W warstwach wytwarzanych metodą duplex zawartość węgla, przy pomiarach przeprowadzonych w odległości 40  $\mu\text{m}$  od podłoża powłoki, jest czterokrotnie wyższa niż w warstwie nie poddanej procesowi „nawęglania”. Podwyższanie temperatury i czasu obróbki cieplno-chemicznej powoduje zwiększenie dyfuzji węgla w powłoce tlenkowej co powoduje wzrost zawartości węgla w powłoce tlenkowej.

W wyniku przeprowadzonych badań tribologicznych, we wszystkich przypadkach skojarzenia powłok tlenkowych z tworzywami sztucznymi, otrzymano powłoki z naniesionym filmem ślizgowym. Grubość filmu ślizgowego, naniesionego na powłoki tlenkowe zależy od zastosowanego w trakcie badań tribologicznych tworzywa polimerowego. Rodzaj zastosowanego polimeru wpływa również na intensywność zużywania tworzywa oraz wartości współczynnika tarcia pary trącej. Testy tarciovo-zużyciowe wykazały wyraźny wpływ obróbki cieplno-chemicznej powłok tlenkowych na zmniejszenie wartości współczynnika tarcia i zużycia tworzywa polimerowego będącego tribopartnerem powłok. Zmniejszenie wartości parametrów tribologicznych wynikające z dyfuzji węgla do powłoki tlenkowej wykazano dla wszystkich badanych tworzyw. Proces „nawęglania” powłok tlenkowych w czasie 48 h, w temperaturze 403 K spowodował zmniejszenie współczynnika tarcia od wartości  $\mu = 0,27$  do  $\mu = 0,17$  oraz zużycia tworzywa PEEK/BG od wartości 2,02 mg do 0,47 mg.

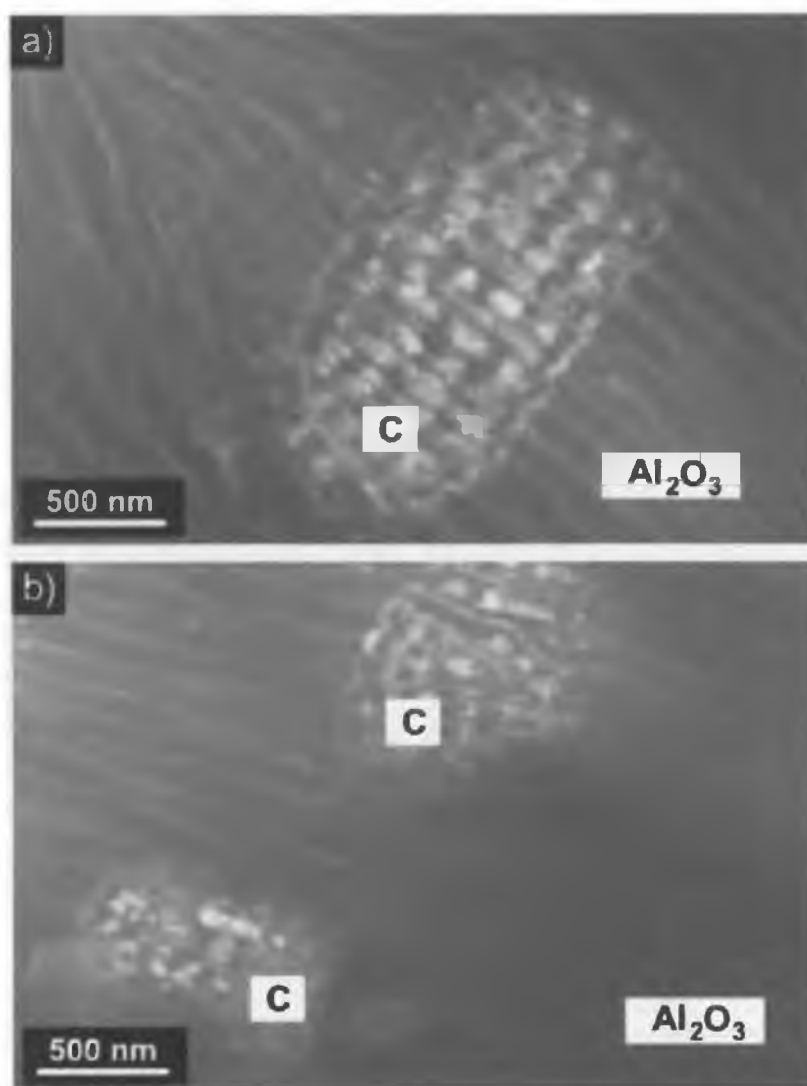
Badania stereometryczne wykazały niską chropowatość powierzchni powłok wytwarzanych metodą duplex. Ujemna wartość współczynnika asymetrii wskazuje na koncentrację materiału w pobliżu wierzchołków profilu, co jest bardzo pożądane dla powłok przeznaczonych do skojarzeń ślizgowych z tworzywami polimerowymi.

Podsumowując wyniki badań ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą duplex należy stwierdzić, że modyfikacja powłoki tlenkowej poprzez obróbkę cieplno-chemiczną w ośrodku stałym stanowiącym pył grafitu jest odpowiednią technologią dla ulepszenia właściwości warstw powierzchniowych stosowanych w kinematycznych węzłach tarcia. Sterując parametrami procesu obróbki cieplno-chemicznej (czas, temperatura), można wpływać w określonych granicach zarówno na mikrotwardość warstw jak i na ilość zabudowanego grafitu w strukturę warstwy tlenkowej, co skutkuje zdecydowaną poprawą właściwości tribologicznych powłok tlenku aluminium w skojarzeniach ślizgowych z tworzywami polimerowymi pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego.

## 8. Wyniki i analiza badań ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą bezpośrednią

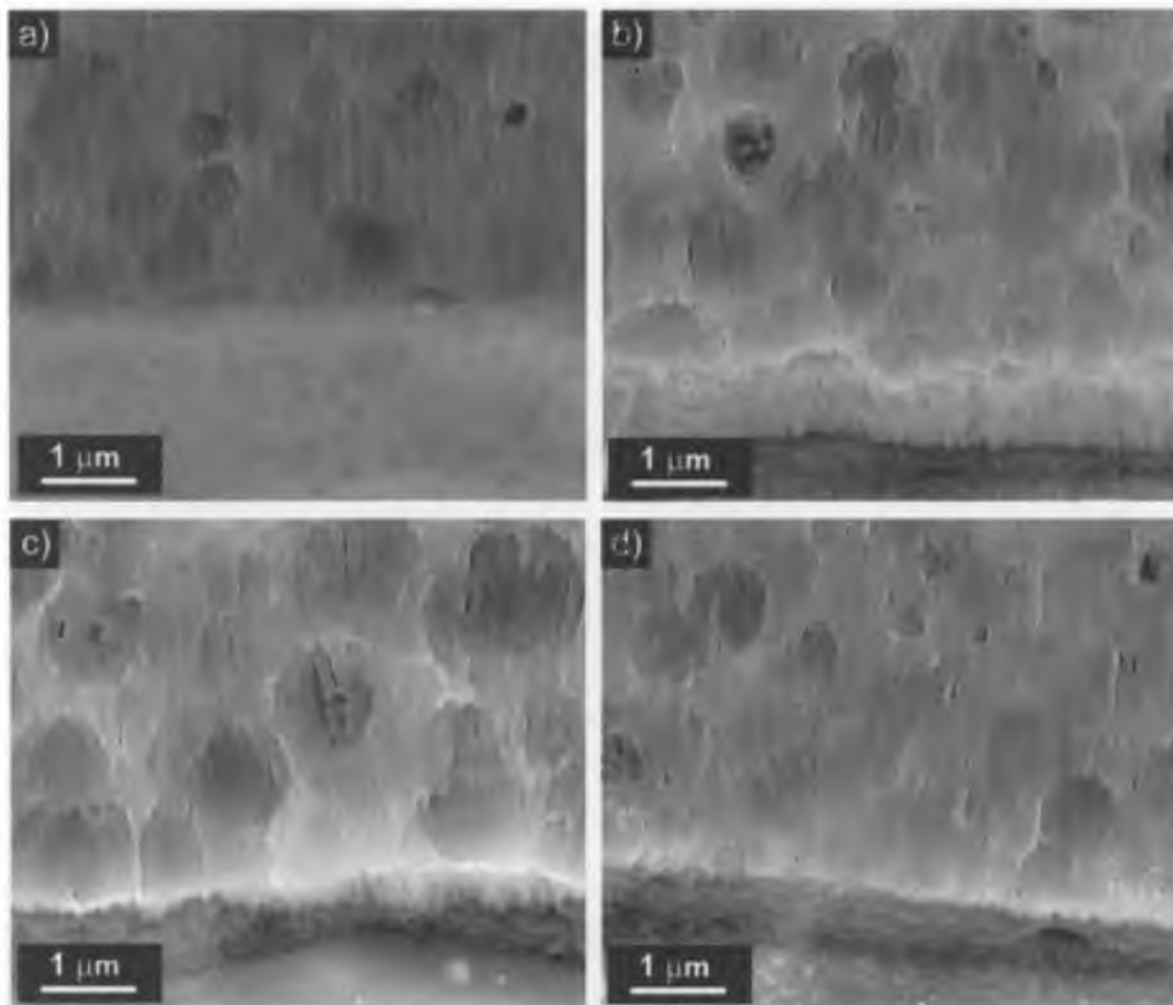
### 8.1. Struktura i morfologia powierzchni

Badania struktury wykonane na elektronowym mikroskopie transmisyjnym, podobnie jak w przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex wykazały obecność wydzielen węgłowych osadzonych pomiędzy włóknami warstwy tlenkowej (rys. 8.1). Wydzielenia te mają jednak inny charakter niż w przypadku metody duplex. W powłokach wytwarzanych metodą bezpośrednią wydzielenia zabudowane są pomiędzy włóknami tlenku w taki sposób, że włókna tlenku otaczają cząstki grafitowe.



Rys. 8.1. Obraz przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej modyfikowanej w elektrolicie z dodatkiem 30 g grafitu na  $\text{dm}^3$  elektrolitu: a) pow. 75000 x, b) pow. 70000 x

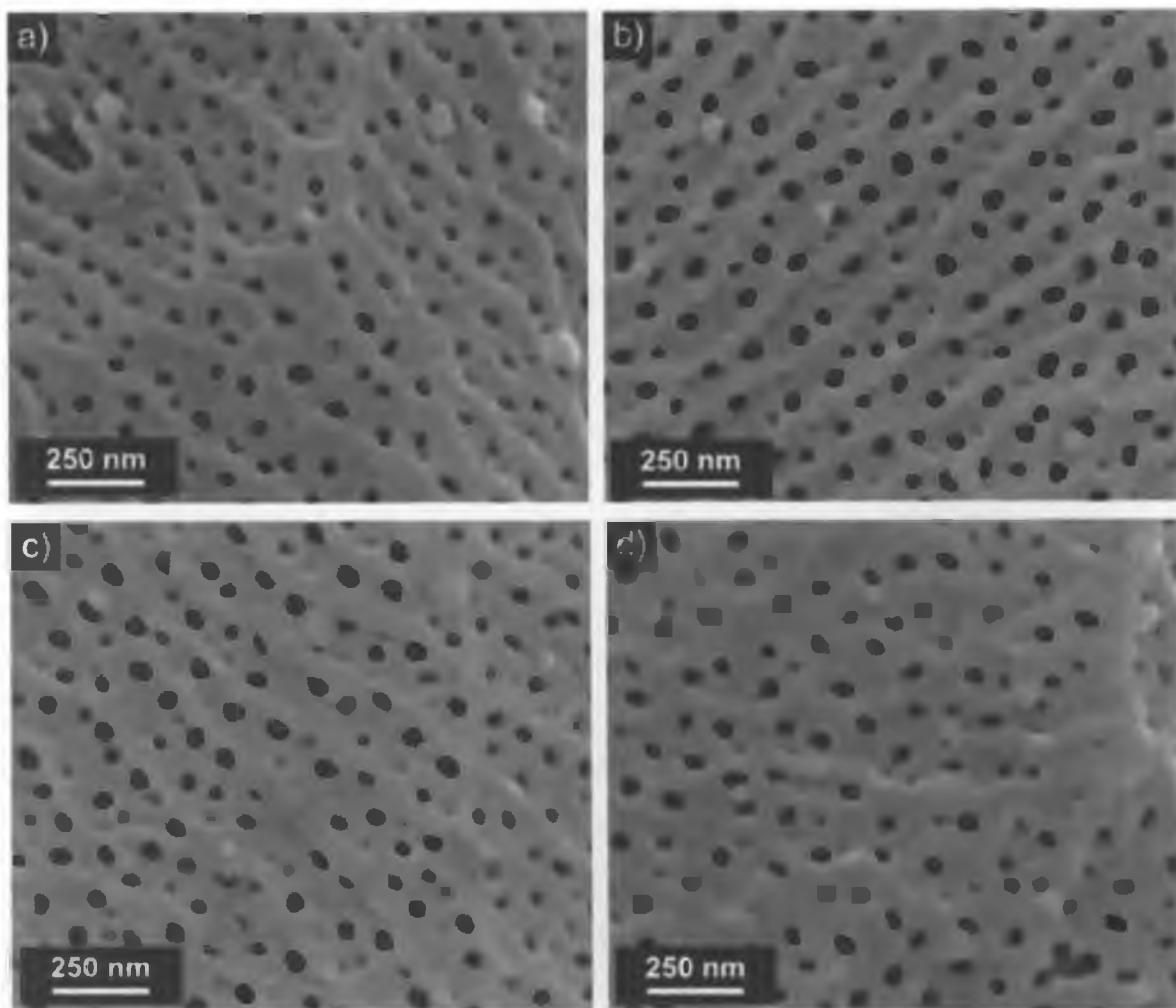
Na obrazach przekrojów poprzecznych tlenków, wykonanych mikroskopem skaningowym (rys. 8.2), u podłoża warstw widoczne jest przekształcenie cienkiej warstwy zaporowej we właściwą warstwę tlenkową o budowie kolumnowej. W powłokach wytwarzanych w elektrolicie z dodatkiem grafitu (rys. 8.2 b-d), nad warstwą zaporową pomiędzy włóknami tlenku, widoczne są sferycznej budowy „czasze”, których średnice odpowiadają średnicom grafitu użytego w badaniach.



Rys. 8.2. Obrazy przekroju poprzecznego powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o różnej zawartości grafitu: a) bez grafitu, b)  $10 \text{ g/dm}^3$ , c)  $20 \text{ g/dm}^3$ , d)  $30 \text{ g/dm}^3$

Występowanie takich „czasze” w przekroju poprzecznym powłok może być efektem wprowadzenia grafitu do składu elektrolitu-bazy i zależeć w sposób proporcjonalny od koncentracji cząstek grafitu w elektrolicie. W celu wykazania powyższej zależności obrazy przekrojów poprzecznych (rys. 8.2) oraz morfologii powierzchni powłok tlenkowych (rys. 8.3), poddano badaniom z wykorzystaniem komputerowej analizy obrazu.





Rys. 8.3. Obrazy morfologii powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o różnej zawartości grafitu: a) bez grafitu, b)  $10 \text{ g/dm}^3$ , c)  $20 \text{ g/dm}^3$ , d)  $30 \text{ g/dm}^3$

Komputerową analizę obrazów przeprowadzono przy użyciu programu Metilo w wersji 9.11. Aplikacja Metilo stanowi kompletne narzędzie do jakościowego oraz ilościowego opisu obrazu, pozwalając użytkownikowi na zautomatyzowanie procesu pomiarowego, co z kolei prowadzi do wyeliminowania tzw. „czynnika ludzkiego”.

Wyniki pomiarów udziału powierzchniowego porów oraz średniej średnicy włókien przy powierzchni i podłożu powłok zamieszczono w (tab. 8.1). Wyniki analizy obrazu udziału powierzchniowego porów pozwalają określić przydatność badanych warstw w zastosowaniach tribologicznych. Warstwy o porowatości 8-10% nadają się do współpracy w warunkach tarcia technicznie suchego z tworzywami zawierającymi PTFE, natomiast warstwy o porowatości 15-19% do współpracy z tworzywami i żeliwem szarym w warunkach konwencjonalnego smarowania [11].

Tabela 8.1. Wyniki komputerowej analizy obrazów struktury i morfologii powłok

Zawartość grafitu w elektrolicie [g/dm <sup>3</sup> ]	Średni udział porowatości [%]		Średnica włókien przy powierzchni [μm]		Średnica włókien przy podłożu [μm]	
	Pomiar	Odchylenie standardowe	Pomiar	Odchylenie standardowe	Pomiar	Odchylenie standardowe
0	10,7	1,8	72,1	0,8	126,1	0,6
10	13,3	0,8	80,4	0,9	126,2	0,9
20	12,4	1,0	82,8	0,8	133,6	0,8
30	9,4	0,3	85,6	0,6	135,6	0,7

Z badań porowatości wynika, że udział powierzchniowy porów ulega zmianie w wyniku elektrochemicznego wytwarzania powłok tlenkowych w elektrolicie z dodatkiem grafitu. Stosując elektrolit o zawartości 10 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu uzyskuje się powłokę o średnim udziale porowatości 13,36%, a dalsze zwiększanie zawartości grafitu w elektrolicie prowadzi do zmniejszenia udziału powierzchniowego porów do wartości 9,44% przy zawartości 30 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu. Wyniki badań średnicy włókien tlenków potwierdziły zależność udziału grafitu w elektrolicie na budowę powłok. Wraz ze zwiększaniem zawartości grafitu w elektrolicie zwiększa się średnica włókien. Z przeprowadzonych pomiarów wynika również, że średnica włókien przy podłożu jest większa niż średnica włókien przy powierzchni powłok, co świadczy o gradientowym charakterze zmian rozmiarów włókien.

## 8.2. Grubość warstw

Grubość warstw tlenkowych zależy w głównej mierze od rodzaju elektrolitu, natomiast w bardzo niewielkim stopniu od parametrów prądowych. Wyniki pomiarów grubości powłok modyfikowanych grafitem przedstawiono w tabeli 8.2, 8.3.

Tabela 8.2. Grubość powłok wytwarzanych w elektrolicie o temperaturze 293 K

Zawartość grafitu w elektrolicie [g/dm <sup>3</sup> ]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]					
	2		3		4	
	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe
0	47,3	0,2	46,8	0,3	47,0	0,2
10	46,4	0,2	47,2	0,3	46,2	0,2
20	46,9	0,2	47,4	0,4	48,0	0,2
30	46,5	0,1	46,9	0,1	46,9	0,2

Tabela 8.3. Grubość powłok wytwarzanych w elektrolicie o temperaturze 303 K

Zawartość grafitu w elektrolicie [g/dm <sup>3</sup> ]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]					
	2		3		4	
	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe	Pomiar [μm]	Odchylenie standardowe
0	47,9	0,2	48,8	0,1	47,5	0,2
10	47,2	0,3	47,6	0,2	48,7	0,3
20	48,3	0,6	48,7	0,3	48,0	0,2
30	48,2	0,4	48,4	0,3	48,7	0,3

Pomiary grubości powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią, nie wykazały znacznych różnic wynikających z różnego stężenia grafitu w elektrolicie. Najgrubsze powłoki były wytworzone w elektrolicie o temperaturze 303 K dla gęstości prądu 3, 4 A/dm<sup>2</sup>. Wynikało to jednak tylko ze zwiększania wartości parametrów procesu anodowania.

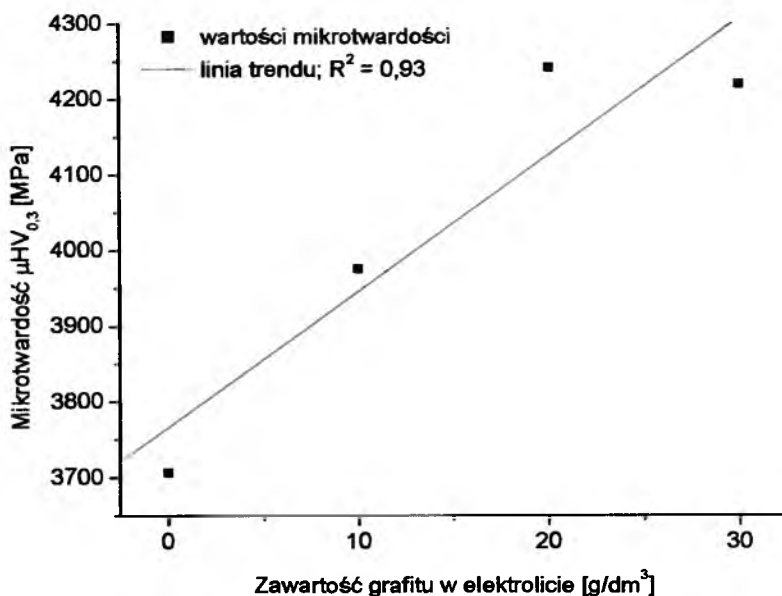
### 8.3. Mikrotwardość warstw

Wyznaczenie mikrotwardości powłok wytwarzanych w elektrolitach o różnej zawartości grafitu w roztworze przeprowadzono w podobny sposób jak w przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 8.4.

Tabela 8.4. Mikrotwardość powłok wytwarzanych przy różnej zawartości grafitu

Zawartość grafitu w elektrolicie [g/dm <sup>3</sup> ]	Pomiar [MPa]	Współczynniki analizy regresji liniowej				
		Przecięcia	Błąd	Zmiennej X	Błąd	R <sup>2</sup>
0	3706,2	5076,5	100	-68,5	4,2	0,93
10	3976,8	5145	115,9	-58,4	4,9	0,89
20	4242,2	5932,9	206,2	-84,5	8,9	0,82
30	4220,3	5536,4	273,2	-65,8	11,9	0,61

Dla pomiarów wykonanych w stałej odległości 20  $\mu\text{m}$  od podłoża warstwy, mikrotwardość wynosiła dla powłok anodowanych w elektrolicie bez grafitu 3706 MPa natomiast dla powłok anodowanych w elektrolicie z grafitem 3976 ÷ 4240 MPa. Analizując wyniki badań mikrotwardości powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości grafitu w elektrolicie następuje wzrost mikrotwardości warstw (rys. 8.4). Dodatek grafitu do elektrolitu powyżej 20 g/dm<sup>3</sup> nie powoduje zwiększenia mikrotwardości.

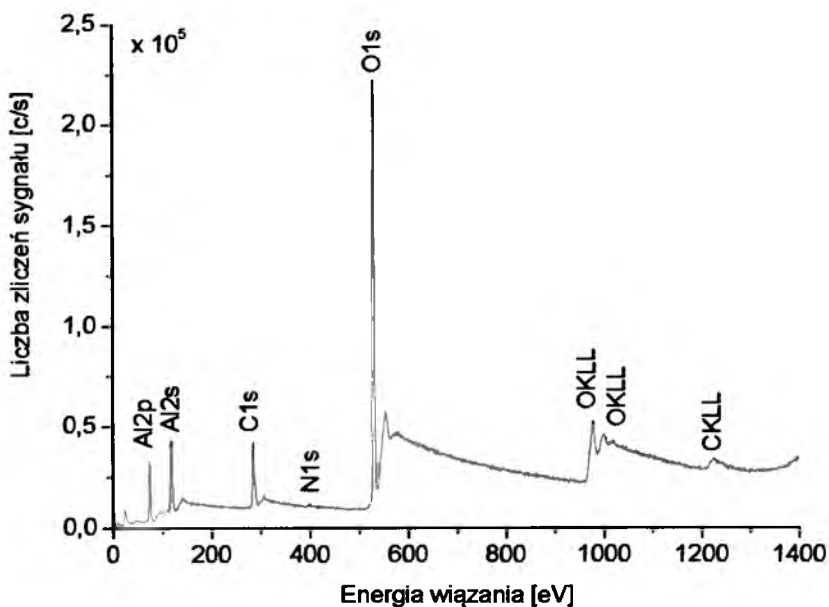


Rys. 8.4. Wpływ zawartości grafitu w elektrolicie na mikrotwardość powłok tlenkowych

Wzrost mikrotwardości powłok wytwarzanych w elektrolicie z grafitem jest efektem zabudowania mikrometrycznych cząstek grafitu pomiędzy włóknami tlenku aluminium (rys. 8.1). Maksymalną wartość mikrotwardości powłok wyznaczono dla powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu. Z powyższego można wnioskować, że zwiększanie zawartości grafitu w elektrolicie ponad 20 g/dm<sup>3</sup> nie powoduje zabudowy większej ilości cząstek grafitu w powłokę tlenkową.

#### 8.4. Określenie składu chemicznego metodą XPS

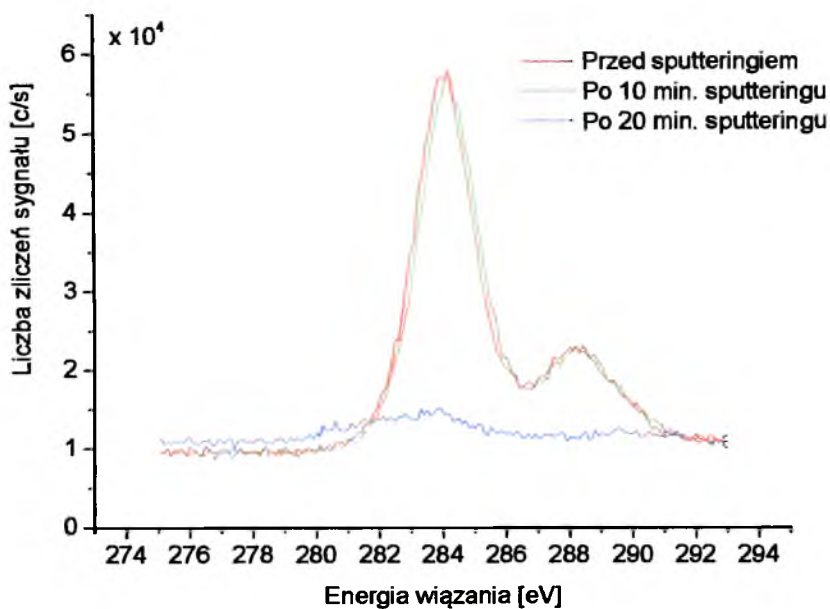
W warstwie wytwarzanej metodą bezpośrednią atomowa koncentracja pierwiastkowa przed sputteringiem była bardzo zbliżona do wyników dla powłoki wytwarzanej metodą duplex (rys. 8.5). Badaniu poddano powłokę wytwarzaną w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu. Wyniki badań ujawniły występowanie 23,01% węgla, 0,45% azotu, 53,46% tlenu i 23,08% aluminium.



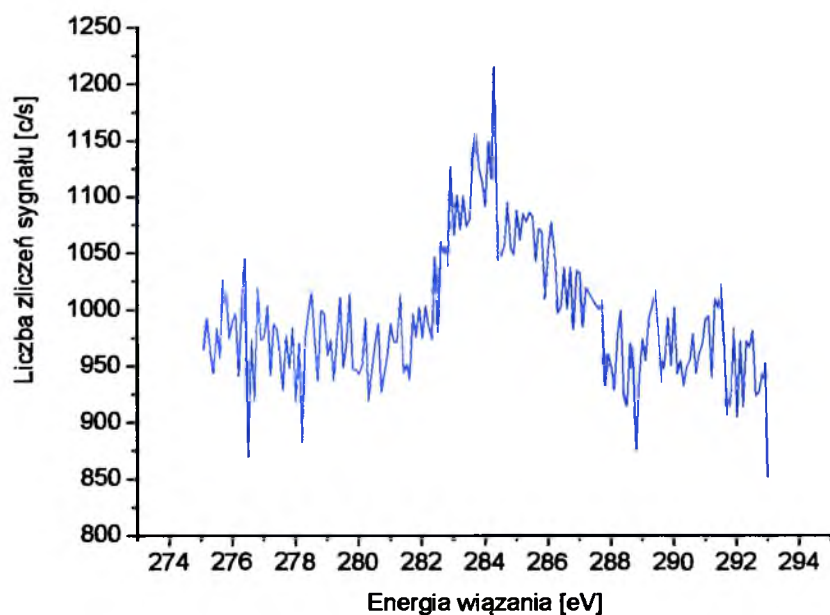
Rys. 8.5. Atomowa koncentracja pierwiastkowa powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu, wykonana przed sputteringiem

Analiza widm po pierwszych cyklach sputteringu wykonana dla powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu (Rys. 8.6), ujawniła występowanie węgla w 2 stanach chemicznych. Główna linia widma C1s występowała przy energii 284,2 eV, co odpowiada wiązaniom węgla typu C-C. Związane jest to z zaadsorbowanym węglem w procesie utleniania aluminium w elektrolicie zawierającym pył grafitu. Dla tej linii występuje również przy energii 288,4 eV podwójne wiązanie z tlenem lub azotem. Wiązania te mogły powstać w wyniku zanieczyszczenia powłoki produktami gazowymi. Po 10 min. sputteringu widoczne linie odpowiadają takim samym wiązaniom. Po następnych 10 min. sputteringu ujawnia się linia o energii wiązania 284,2 eV, która jest charakterystyczna dla wiązań C-C. W badaniach przeprowadzonych dla powłoki wytwarzanej metodą bezpośrednią nie wykryto wiązania węgla typu C-H, związanego z adsorpcją kwasów karboksylowych z elektrolitu, które było obecne w powłokach wytwarzanych metodą duplex.

Analiza widma w ostatnim cyklach sputteringu (rys. 8.7) wykazała występowanie węgla w wiązaniu C-C przy energii wiązania 284,2 eV. Występowanie wiązania C-C w głębi powłoki tlenkowej dowodzi, że zabudowa cząstek grafitu podczas utleniania stopu aluminium w elektrolicie stanowiącym wodny roztwór kwasów i grafitu odbywa się od samego początku procesu.



Rys. 8.6. Szczegółowa analiza widm powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu, wykonana w pierwszych cyklach sputteringu

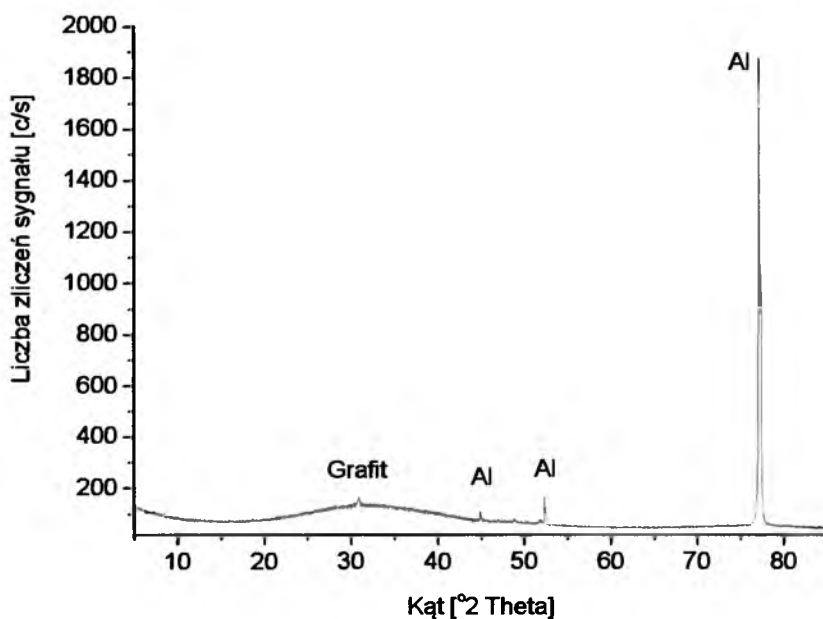


Rys. 8.7. Szczegółowa analiza widm powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu, wykonana w ostatnim cyklu sputteringu

### 8.5. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej metodą XRD

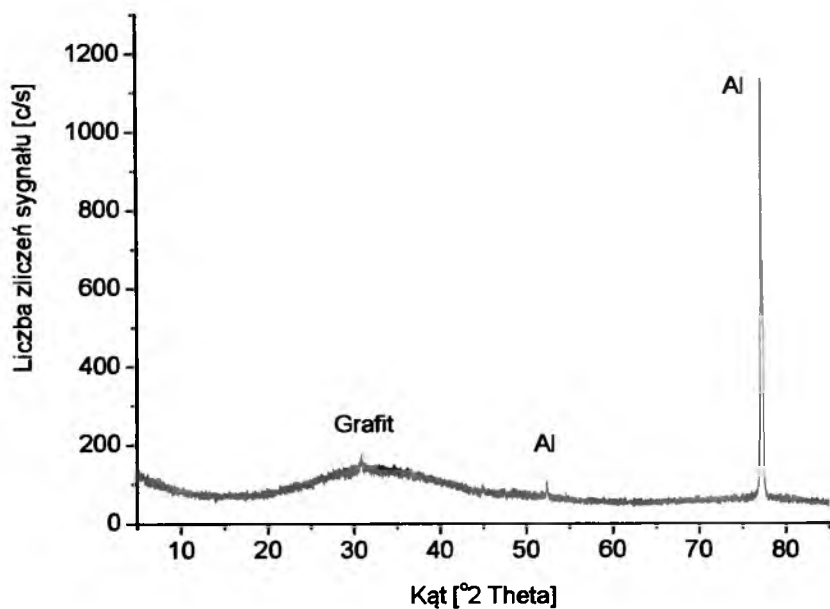
Badania składu fazowego powłok określono metodą wzorców, dyfraktometrem rentgenowskim. Badaniu poddano powłoki wytworzone w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu. Celem badania było wyznaczenie wpływu gęstości prądu i temperatury elektrolitu na ilość wydzielenia krystalicznego grafitu w powłoce tlenkowej. Dyfraktogramy badanych powłok kompozytowych wytwarzanych przy gęstości prądu 2, 3 A/dm<sup>2</sup> w elektrolitach o temperaturze 292, 303 K przedstawiają rysunki 8.8 ÷ 8.11.

Badania dyfraktometryczne przeprowadzono również dla pyłu grafitowego użytego w procesie wytwarzania ceramiczno-grafitowych powłok celem wyznaczenia w analizie proszkowej jego odmiany i podstawowych parametrów sieci krystalicznej. Dyfraktometr pyłu grafitowego przedstawia rysunek 8.12.

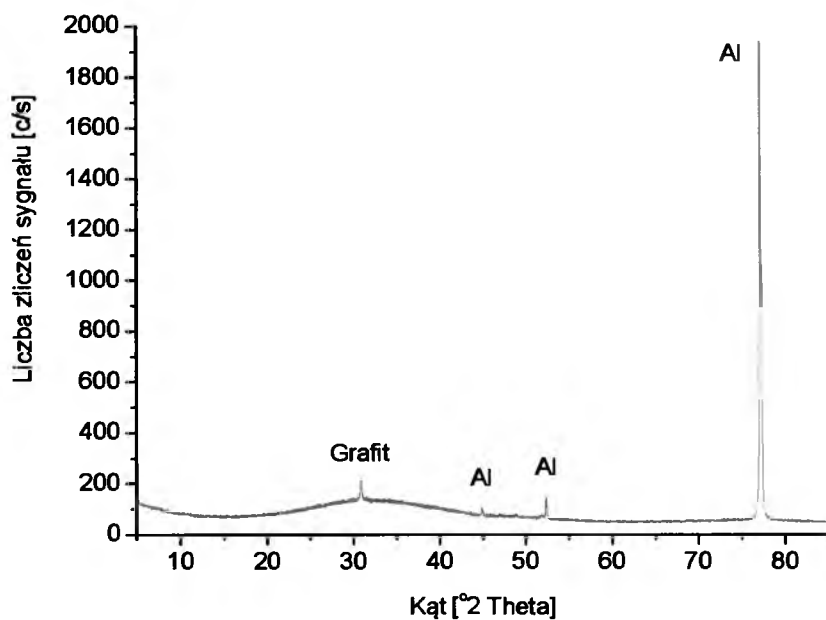


Rys. 8.8. Dyfraktogram rentgenowski powłoki wytwarzanej przy gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup> w elektrolicie o temperaturze 293 K

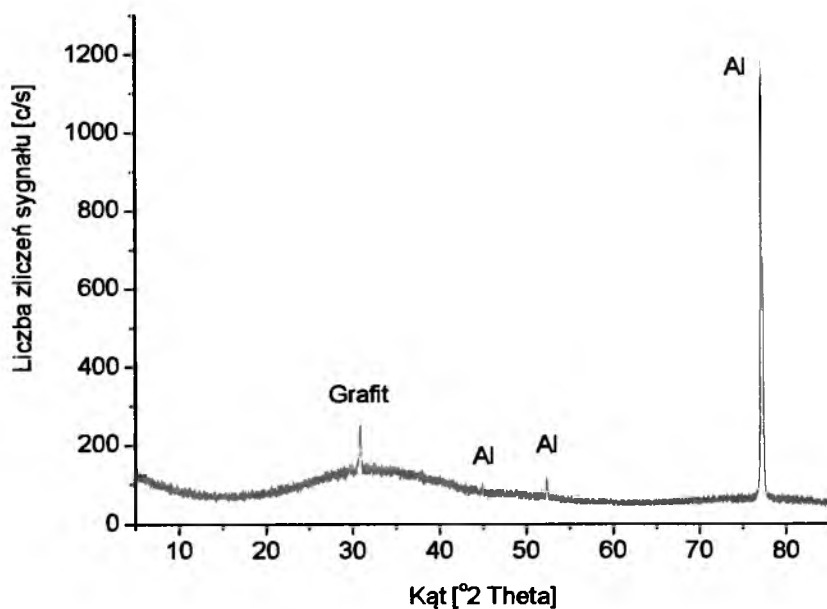




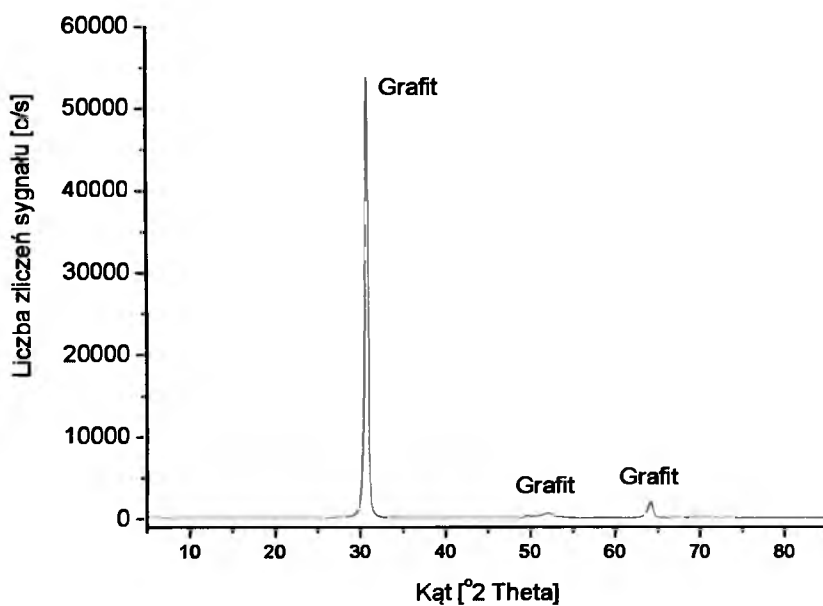
Rys. 8.9. Dyfraktogram rentgenowski powłoki wytwarzanej przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 293 K



Rys. 8.10. Dyfraktogram rentgenowski powłoki wytwarzanej przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 303 K



Rys. 8.11. Dyfraktogram rentgenowski powłoki wytwarzanej przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 303 K



Rys. 8.12. Dyfraktogram rentgenowski pyłu grafitowego użytego w procesie wytwarzania ceramiczno-grafitowych powłok.

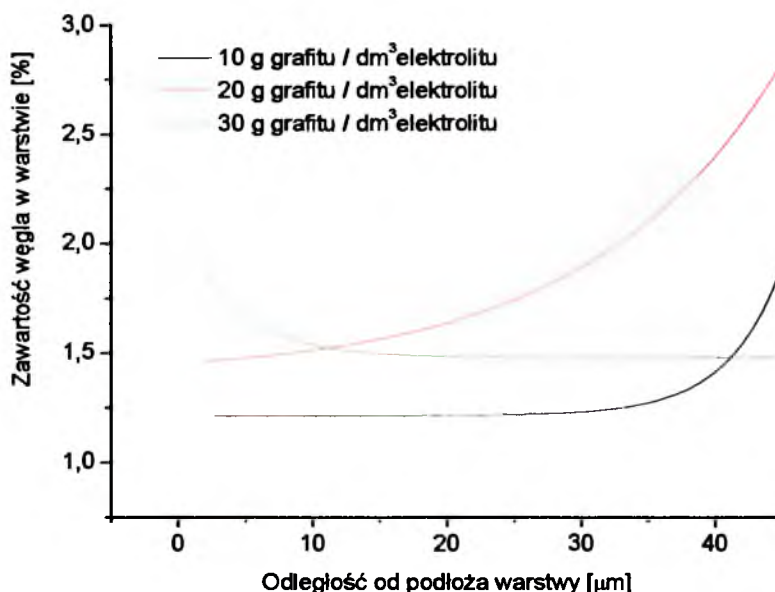
Analiza fazowa badanych powłok wykazała we wszystkich przypadkach występowanie w zakresie kątowym  $20^{\circ} \div 45^{\circ} 2\theta$  amorficznego „halo”, które jest charakterystyczne dla powłok tlenkowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną. We wszystkich przypadkach analiza wykazała również refleksy krystalicznego aluminium, które należą do podłoża powłok tlenkowych oraz refleksy należące do grafitu, które zaznaczyły się tylko jednym refleksem dla każdej powłoki.

Porównując dyfraktogramy z rysunku 8.8 i 8.10 oraz z rysunku 8.9 i 8.11, (badane przy takich samych parametrach), można wykazać wpływ parametrów anodowania na zawartość krystalicznego węgla w powłoce. Powłoka wytwarzana przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 293 K (rys. 8.8) charakteryzowała się refleksem grafitu o 41 zliczeniach na sekundę natomiast w powłoce wytwarzanej przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 303 K (rys. 8.10) grafit zaznaczył się refleksem o 82 zliczeniach na sekundę, a zatem można powiedzieć, że przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu o 20 K dwukrotnie wzrasta zawartość grafitu w powłoce. Powłoka wytwarzana przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 293 K charakteryzowała się refleksem grafitu o 41 zliczeniach na sekundę natomiast w powłoce wytwarzanej przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie o temperaturze 303 K grafit zaznaczył się refleksem o 116 zliczeniach na sekundę, zatem można powiedzieć, że wraz ze wzrostem gęstości prądu i temperatury elektrolitu wzrasta zawartość grafitu w powłoce.

Badania dyfraktometryczne wykazały obecność w warstwach kompozytowych grafitu należącego do odmiany politypowej 2H. Wartość refleksu  $3.367 \text{ \AA}$  sugeruje, że mamy do czynienia z grafitem o strukturze krystalicznej heksagonalnej. Jego strukturę krystaliczną tworzą równoległe węglowe płaszczyzny heksagonalne, połączone ze sobą słabymi wiązaniami Van der Waals'a. Specyficzna sieć krystaliczna tłumaczy jego znakomite właściwości smarowe.

## 8.6. Badania spektrometryczne metodą EDS

Badania przeprowadzone przystawką EDS, na przekrojach poprzecznych warstw (rys. 8.13), wykazały występowanie różnic w zawartości węgla w zależności odległości od powierzchni. Największą ilość zarówno powierzchniowego jak i strukturalnego węgla wykryto dla warstwy wytwarzanej w elektrolicie z dodatkiem grafitu w ilości  $20 \text{ g/dm}^3$ , natomiast przy podłożu, najwięcej węgla znajdowało się w warstwie wytwarzanej w elektrolicie z dodatkiem grafitu w ilości  $30 \text{ g/dm}^3$ . W powłokach wytwarzanych w elektrolitach z dodatkiem grafitu w ilości  $10, 20 \text{ g/dm}^3$  zawartość węgla zmniejszała się przy podłożu, natomiast w warstwie wytwarzanej w elektrolicie z dodatkiem grafitu w ilości  $30 \text{ g/dm}^3$ , ilość węgla przy powierzchni i w warstwie była stała.



Rys. 8.13. Wpływ składu elektrolitu na zawartość węgla w przekroju warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą bezpośrednią

Zawartość węgla w powłokach kompozytowych wytwarzanych metodą bezpośrednią jest niższa niż zawartość węgla w powłokach tlenkowych poddanych obróbce cieplno-chemicznej (rys. 7.13, 7.14). W powłokach wytwarzanych metodą duplex widoczny jest wyraźny wzrost ilości węgla wraz ze zbliżaniem się do powierzchni powłoki natomiast w przypadku powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią zawartość węgla w przekroju warstw jest raczej stała. Efekt taki może świadczyć o równomiernej zabudowie grafitu w powłokę tlenkową podczas elektrolizy.

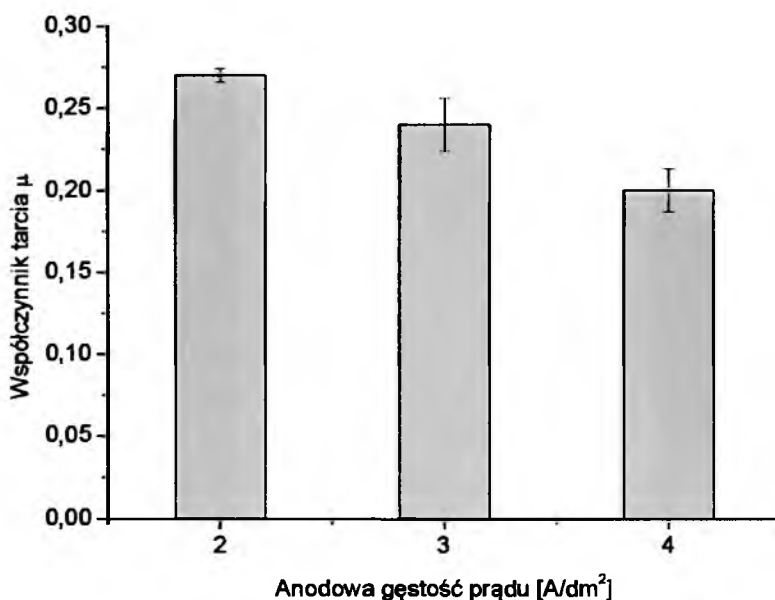
## 8.7. Ocena charakterystyk tribologicznych

Wyniki badań tribologicznych przedstawiono jako zależności współczynnika tarcia i zużycia tworzywa PEEK/BG w funkcji parametrów wytwarzania kompozytowych powłok tlenkowych. Badaniu poddano powłoki wytwarzane przy stałych parametrach anodowania 3 A/dm<sup>2</sup>; 303 K w elektrolicie zawierającym: 10, 20, 30 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> roztworu oraz przy stałej zawartości grafitu w elektrolicie 20 g/dm<sup>3</sup> lecz różnych wartościach gęstości prądu: 2, 3, 4 A/dm<sup>2</sup>. Wyniki parametrów tribologiczne skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG przedstawia tabela 8.5.

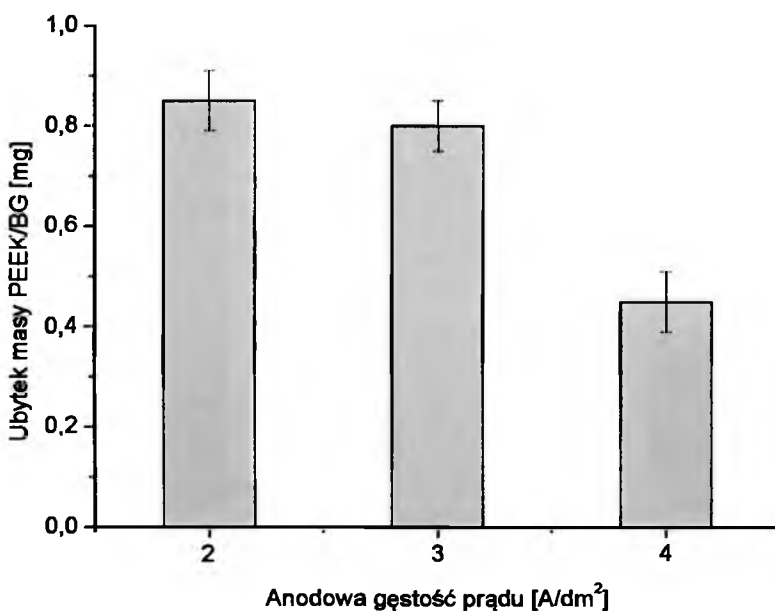
Tabela 8.5. Parametry tribologiczne skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG

Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Zawartość grafitu w elektrolicie [g/dm <sup>3</sup> ]	Parametry tribologiczne skojarzenia ślizgowego			
		Współczynnik tarcia $\mu$	Błąd	Ubytek PEEK/BG [mg]	Błąd
2	20	0,27	0,004	0,85	0,06
3	20	0,24	0,016	0,8	0,05
4	20	0,2	0,013	0,45	0,06
3	0	0,27	0,004	2,02	0,07
3	10	0,2	0,016	0,6	0,08
3	30	0,21	0,006	0,75	0,04

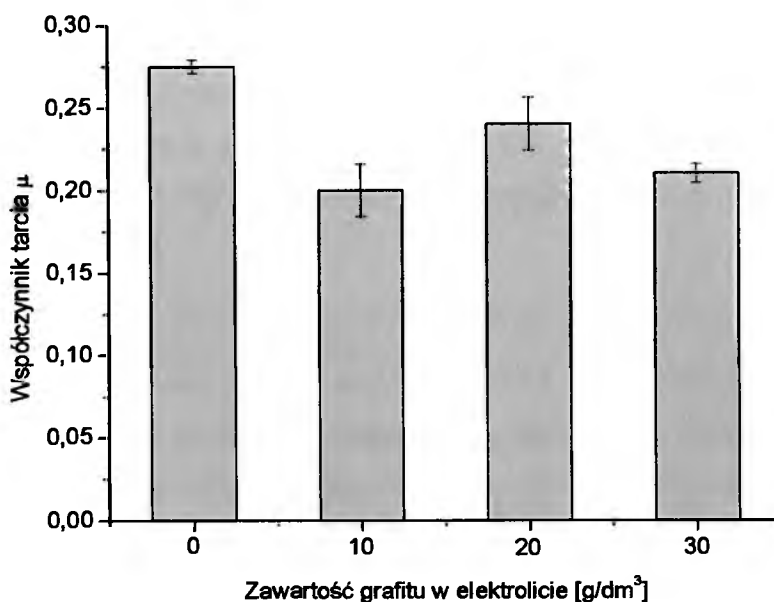
Na podstawie wyników parametrów tribologicznych skojarzenia wykonano wykresy pokazujące wpływ parametrów procesu utleniania warstw tlenkowych oraz zawartości grafitu w elektrolicie na wartość współczynnika tarcia i zużycia PEEK/BG.



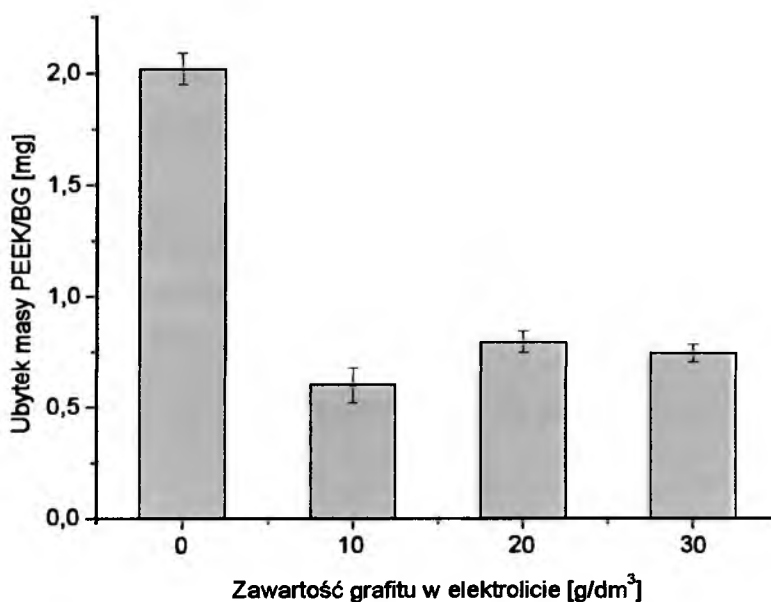
Rys. 8.14. Wpływ zmiany anodowej gęstości prądu na wartość współczynnika tarcia skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG



Rys. 8.15. Wpływ zmiany anodowej gęstości prądu na wartość zużycia tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłoką tlenkową



Rys. 8.16. Wpływ zmiany zawartości grafitu w elektrolicie na wartość współczynnika tarcia skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK/BG



Rys. 8.17. Wpływ zmiany zawartości grafitu w elektrolicie na wartość zużycia tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłoką tlenkową

Analiza wyników współczynnika tarcia dla warstw wytwarzanych w elektrolicie z dodatkiem grafitu 20 g/dm<sup>3</sup> roztworu (rys. 8.14) pozwala stwierdzić, że wzrost warunków prądowych w procesie elektrolizy powoduje obniżenie wartości współczynnika

tarcia. Najniższą wartość współczynnika tarcia uzyskała warstwa wytwarzana przy gęstości prądowej 4 A/dm<sup>2</sup>. W przypadku warstw wytwarzanych przy tej samej gęstości prądu (rys. 8.16) zauważyć można zmniejszenie wartości współczynnika tarcia dla warstw wytwarzanych w elektrolicie z grafitem w porównaniu z warstwą niemodyfikowaną. Brak jednak bezpośredniej zależności zmniejszania współczynnika tarcia wraz ze zwiększaniem zawartości grafitu w kąpeli.

Charakter zmian zużycia tworzywa PEEK/BG w funkcji warunków prądowych dla warstw wytwarzanych w elektrolicie z grafitem (rys. 8.15) jest tożsamy z charakterem zmian współczynnika tarcia (rys. 8.14). Najmniejszy ubytek masy PEEK/BG zanotowano również dla próbki współpracującej z warstwą wytwarzaną przy gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>. W przypadku warstw wytwarzanych przy tej samej gęstości prądu (rys. 8.17) widoczne jest znaczne obniżenie zużycia tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłokami wytwarzanymi w elektrolicie z dodatkiem grafitu. Ubytek masy tworzywa współpracującego z powłokami modyfikowanymi był prawie czterokrotnie niższy niż w przypadku powłoki niemodyfikowanej.

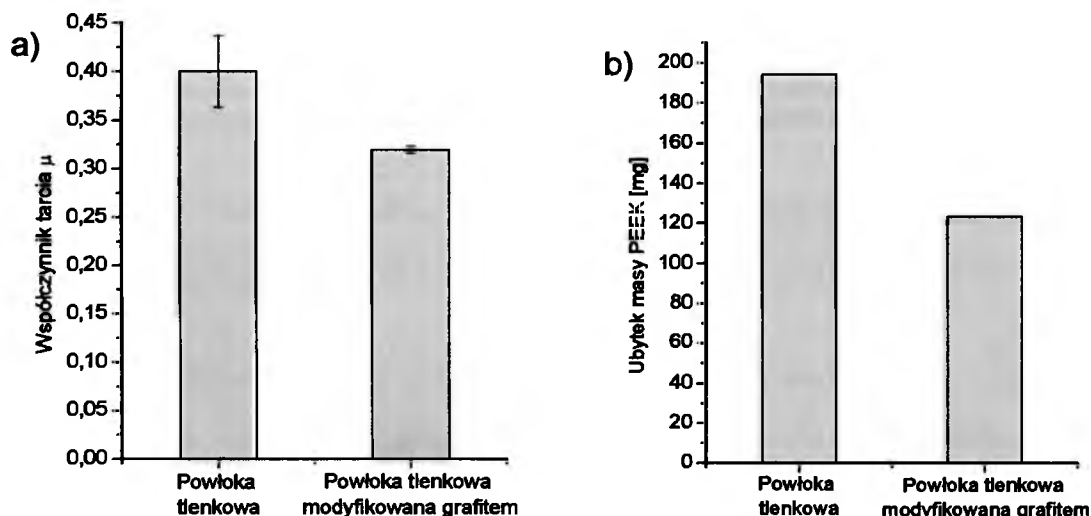
Testy tribologiczne dla skojarzenia powłoka tlenkowa - tworzywo PEEK oraz T5W przeprowadzono tylko powłoki wytwarzanej w temperaturze 303 K, przy gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup> w elektrolicie z dodatkiem grafitu 20 g/dm<sup>3</sup>. Wyniki przedstawia tabela 8.6.

Tabela 8.6. Parametry tribologiczne dla powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie z dodatkiem grafitu 20 g/dm<sup>3</sup>

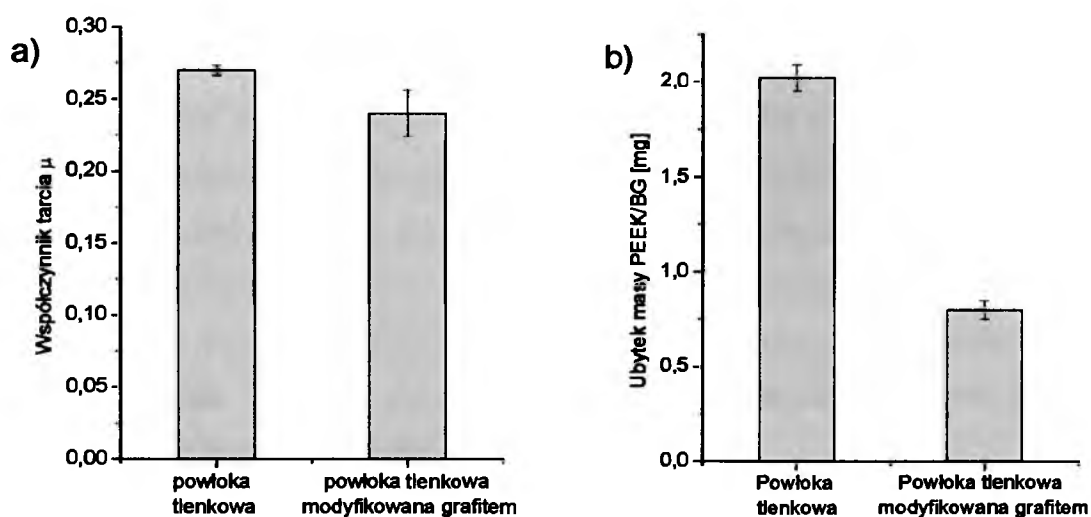
Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Parametry tribologiczne skojarzenia ślizgowego			
	Współczynnik tarcia $\mu$	Błąd	Ubytek masy tworzywa [mg]	Błąd
PEEK	0,32	0,004	123,35	0,07
PEEK/BG	0,24	0,016	0,8	0,05
T5W	0,12	0,001	0,2	0,04



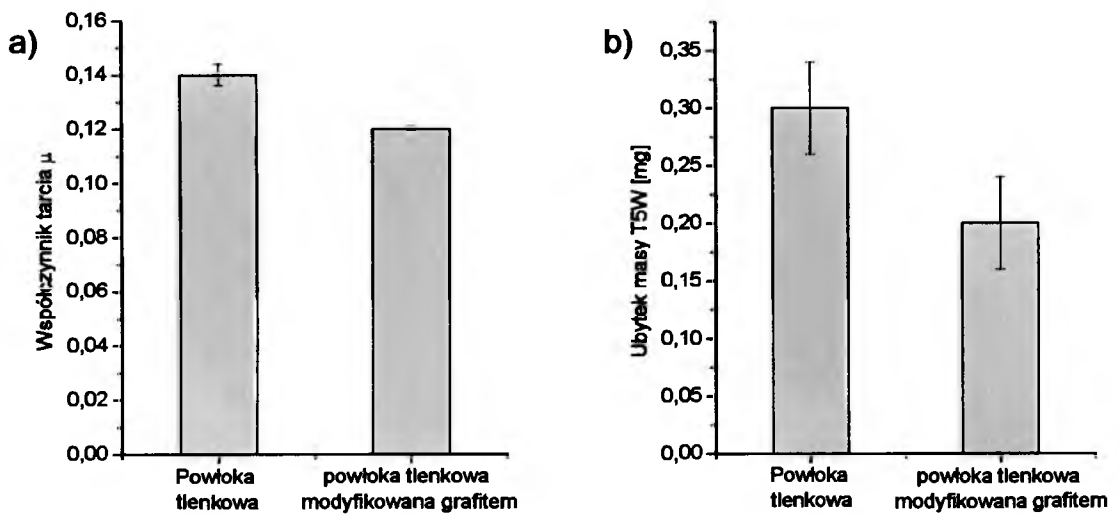
Na podstawie wyników parametrów tribologicznych zawartych w (tab. 8.6) oraz (tab. 7.4) z rozdziału 7 dotyczącej parametrów tribologicznych dla powłoki tlenkowej niemodyfikowanej, sporządzono wykresy wpływu obecności grafitu w elektrolicie na wartości współczynnika tarcia i zużycia masy tworzywa PEEK (rys. 8.18), tworzywa PEEK/BG (rys. 8.19) oraz tworzywa T5W (rys. 8.20) w skojarzeniu z powłoką tlenkową niemodyfikowaną oraz powłoką tlenkową wytwarzaną w temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  w elektrolicie z dodatkiem grafitu  $20 \text{ g/dm}^3$ .



Rys. 8.18. Wpływ obecności grafitu w elektrolicie na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem PEEK: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa



Rys. 8.19. Wpływ obecności grafitu w elektrolicie na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem PEEK/BG: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa

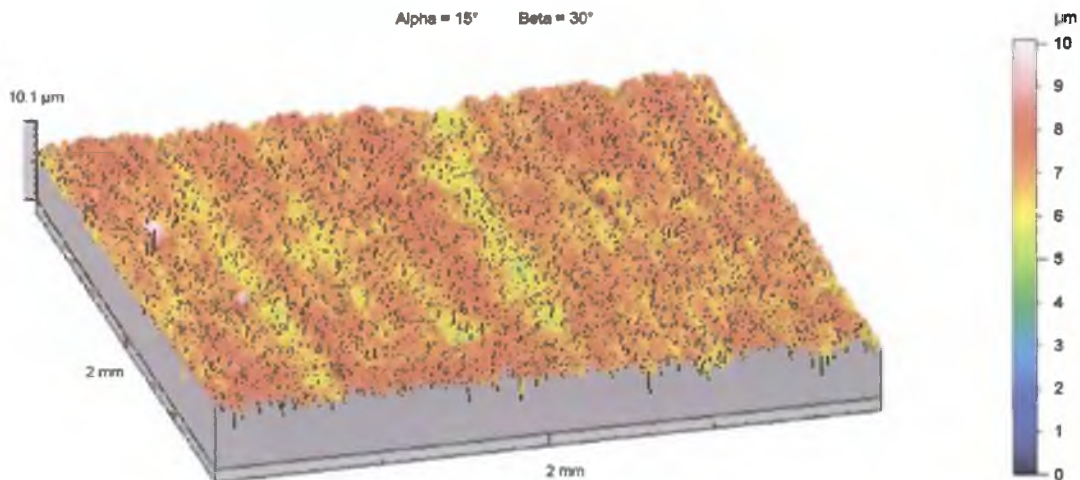


Rys. 8.20. Wpływ obecności grafitu w elektrolicie na parametry tribologiczne skojarzenia z tworzywem T5W: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masy tworzywa

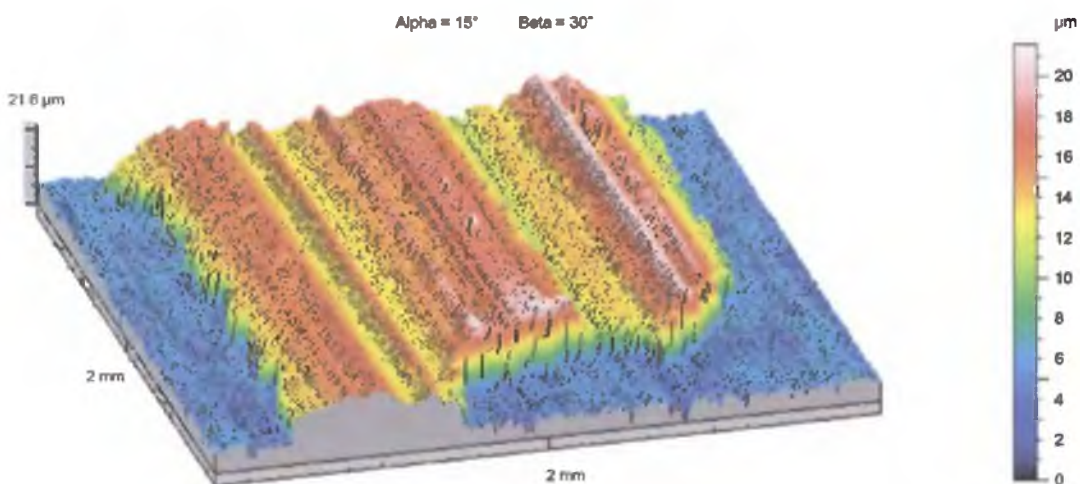
Badania tribologiczne par ślizgowych przeprowadzane z udziałem tworzyw PEEK, PEEK/BG, T5W, wykazały wpływ modyfikacji powłok tlenkowych grafitem podczas procesu elektrolizy, na wartości parametrów tribologicznych. Zabudowa cząstek grafitu w powłoce tlenkowej powoduje znaczące obniżenie sił tarcia oraz zmniejszenie zużycia tworzyw.

### 8.8. Struktura geometryczna powierzchni

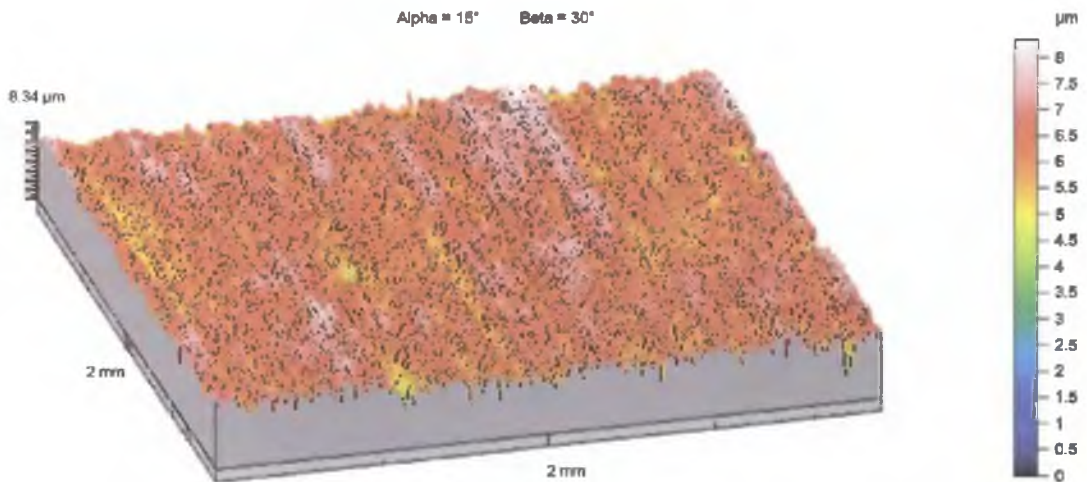
Badania stereometryczne przeprowadzono dla powłok wytwarzanych przy gęstości prądu 2, 3, 4 A/dm<sup>2</sup> w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu oraz dla powłok wytwarzanych przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup> w elektrolicie o zawartości 10, 20, 30 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu przed i po testach tribologicznych. Obrazy izometryczne powierzchni powłok (rys. 8.21 ÷ 8.26) zostały przedstawione tylko dla powłoki wytwarzanej przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup> w elektrolicie o zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu. W (tab. 8.7, 8.8) przedstawiono parametry amplitudowe oraz parametry krzywej Abbott'a dla wszystkich badanych powłok.



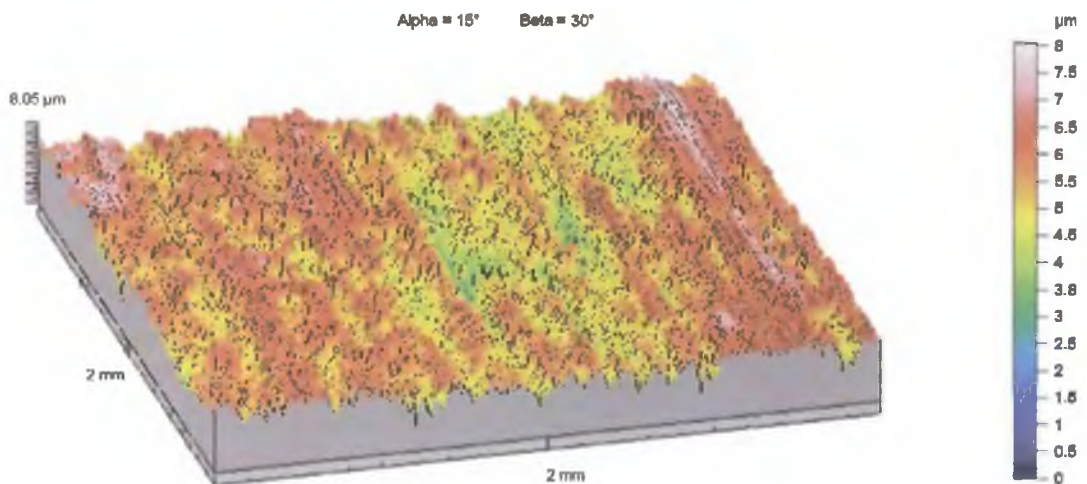
Rys. 8.21. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , przy zawartości 20 g grafitu na  $1 \text{ dm}^3$  elektrolitu. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem PEEK.



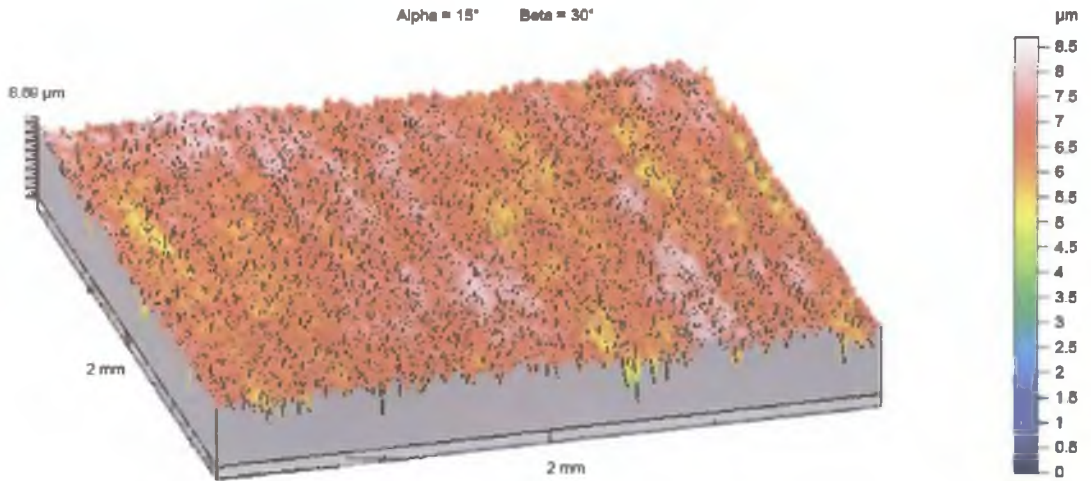
Rys. 8.22. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , przy zawartości 20 g grafitu na  $1 \text{ dm}^3$  elektrolitu. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem PEEK.



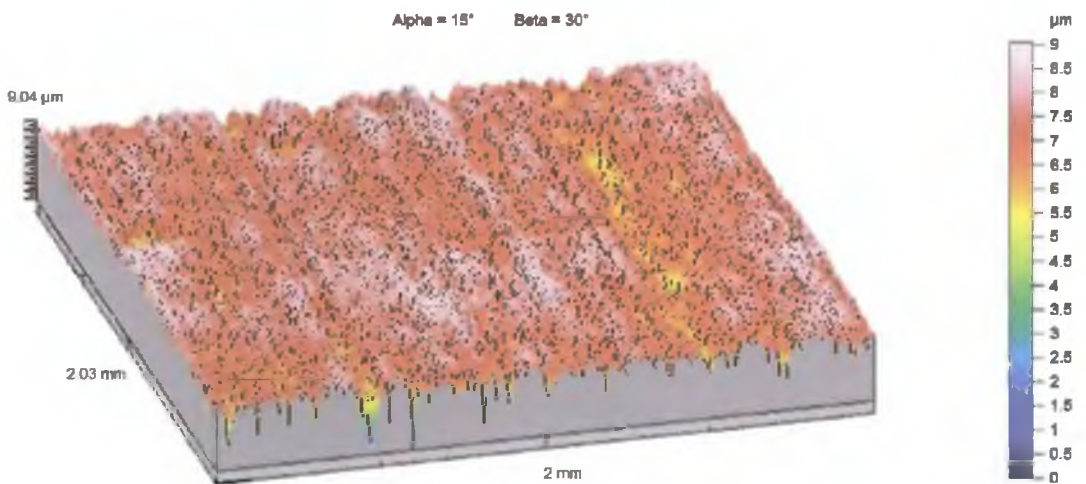
Rys. 8.23. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , przy zawartości 20 g grafitu na  $1 \text{ dm}^3$  elektrolitu. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem PEEK/BG.



Rys. 8.24. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , przy zawartości 20 g grafitu na  $1 \text{ dm}^3$  elektrolitu. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem PEEK/BG.



Rys. 8.25. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>, przy zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu. Badanie wykonane przed testem tribologicznym z tworzywem T5W.



Rys. 8.26. Obraz izometryczny powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie o temperaturze 303 K, przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>, przy zawartości 20 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu. Badanie wykonane po teście tribologicznym z tworzywem T5W.



Tabela 8.7. Parametry chropowatości powłok tlenkowych przed i po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG

Anodowa gęstość prądu [ $A/dm^2$ ]	Zawartość grafitu w elektrolicie [ $g/dm^3$ ]	Badanie przed / po tarcia	Parametry amplitudowe				Parametry krzywej Abbott'a		
			$Sq$ [ $\mu m$ ]	$Sz$ [ $\mu m$ ]	$Ssk$	$Sku$	$Sk$ [ $\mu m$ ]	$Spk$ [ $\mu m$ ]	$Svk$ [ $\mu m$ ]
2	20	przed	0,915	8,029	-1,66	8,158	1,792	0,398	1,723
		po	0,715	6,506	-1,61	7,518	1,197	0,326	1,246
3	20	przed	0,863	8,224	-1,58	8,689	1,792	0,474	1,530
		po	0,976	7,965	-0,66	4,677	2,519	0,662	1,416
4	20	przed	0,941	8,048	-1,85	8,627	1,676	0,347	1,886
		po	0,807	6,979	-1,91	9,261	1,392	0,324	1,513
3	0	przed	0,902	8,291	-1,67	8,195	1,761	0,425	1,713
		po	0,830	7,670	-1,17	5,986	1,325	0,722	1,448
3	10	przed	0,938	8,829	-1,77	8,880	1,786	0,389	1,775
		po	0,745	7,389	-1,39	7,378	1,316	0,557	1,294
3	30	przed	1,059	8,704	-1,87	8,506	1,834	0,392	2,157
		po	0,805	7,254	-2,24	11,09	1,280	0,269	1,653

Analiza parametry chropowatości powierzchni powłok tlenkowych wykazała, że wartości parametrów przed testem tribologicznym są porównywalne, niezależnie od zastosowanej gęstości prądu oraz zawartości grafitu w elektrolicie. Wartości średniego kwadratowego odchylenia powierzchni  $Sq$  oraz całkowitej wysokości chropowatości  $Sz$  wskazują na niską chropowatość powierzchni powłok. Współczynnik asymetrii  $Ssk$  we wszystkich przypadkach posiada ujemną wartość co wskazuje, że badana powierzchnia jest dobrą powierzchnią łożyskową. Parametry chropowatości  $Sq$  i  $Sz$  powłok tlenkowych po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG wykazały niewielkie

zmiany. Parametr  $Ssk$  po współpracy tribologicznej zachował ujemną wartość. W przypadku powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości grafitu  $30 \text{ g/dm}^2$  elektrolitu widoczne jest większe obniżenie parametru  $Ssk$ , co świadczy o większej przydatności powłoki do współpracy ślizgowej. Zmiana wartości parametru  $Spk$  zależała liniowo od zawartości grafitu w elektrolicie. Charakter zmian parametru  $Spk$  świadczy o wzroście odporności na ścieranie powłoki wraz z większą koncentracją grafitu w elektrolicie.

Tabela 8.8. Parametry chropowatości powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , przy zawartości 20 g grafitu na  $1 \text{ dm}^3$  elektrolitu.

Tworzywo współpracujące z powłoką tlenkową	Badanie przed / po tarciu	Parametry amplitudowe				Parametry krzywej Abbott'a		
		$Sq$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Sz$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Ssk$	$Sku$	$Sk$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Spk$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Svk$ [ $\mu\text{m}$ ]
PEEK	przed	0,956	9,379	-1,66	8,580	1,848	0,469	1,781
	po	5,187	21,07	-0,31	1,606	10,11	2,229	6,163
PEEK/BG	przed	0,863	8,224	-1,58	8,689	1,792	0,474	1,530
	po	0,976	7,965	-0,66	4,677	2,519	0,662	1,416
T5W	przed	1,025	8,602	-1,56	7,364	2,042	0,443	1,941
	po	1,036	8,957	-1,79	8,385	1,880	0,366	1,979

Analiza parametrów chropowatości powierzchni powłok współpracujących z polimerem PEEK (tab. 8.8) wykazała podobnie jak w przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex znacznie większe różnice ich wartości po współpracy ślizgowej niż miało to miejsce w przypadku tworzywa PEEK/BG oraz T5W. Powłoka wytwarzana w temperaturze 303 K, przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , w elektrolicie o zawartości grafitu  $20 \text{ g/dm}^3$  wykazała lepsze parametry niż powłoka niemodyfikowana (tab. 7.7) podczas współpracy z tworzywem PEEK.

## 8.9. Dyskusja wyników

Badania ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych wytworzonych na podłożu stopu EN-AW-5251 metodą bezpośrednią w elektrolicie zawierającym pył grafitu wykazały kolumnowo-włóknistą strukturę powłoki z zabudowanymi cząstkami grafitu pomiędzy włóknami tlenku. Wymiary zabudowanego grafitu odpowiadały wymiarom cząstek grafitu używanego w procesie wytwarzania powłok. Analiza komputerowa morfologii powierzchni i struktury powłok wykazała, że wzrost zawartości grafitu w elektrolicie wpływa na udział porowatości powłoki oraz rozmiary włókien. Stosując elektrolit o zawartości 10 g grafitu na 1 dm<sup>3</sup> elektrolitu uzyskuje się powłokę o średnim udziale porowatości 13,36%, a zwiększając zawartości grafitu do wartości 30 g/dm<sup>3</sup> elektrolitu udział powierzchniowy porów zmniejsza się do wartości 9,44%.

Pomiary grubości powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią, nie wykazały znacznych różnic wynikających z różnego stężenia grafitu w elektrolicie.

Badania mikrotwardości powłok wytwarzanych w elektrolicie zawierającym pył grafitu wskazują, że wraz ze wzrostem zawartości grafitu w elektrolicie następuje wzrost mikrotwardości warstw. Wzrost mikrotwardości powłok wraz ze wzrostem zawartości grafitu w elektrolicie jest analogiczny do wzrostu mikrotwardości wraz ze wzrostem parametrów obróbki cieplno-chemicznej w przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex. Maksymalną wartość mikrotwardości 4242 MPa, wyznaczono dla powłoki wytwarzanej w elektrolicie o zawartości grafitu 20 g/dm<sup>3</sup> roztworu.

Badania XPS wykazały występowanie w powłokach węgla w 2 stanach chemicznych, są to wiązania C-C i C=O. Występowanie wiązania C-C w głębi powłoki tlenkowej dowodzi, że zabudowa cząstek grafitu podczas utleniania stopu aluminium w elektrolicie stanowiącym wodny roztwór kwasów i grafitu odbywa się od samego początku procesu. Zawartość węgla w warstwach wytwarzanych metodą bezpośrednią podobnie jak w przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex największa jest na powierzchni 23 % i maleje wzdłuż przekroju poprzecznego warstwy do 2 %.

Badania składu fazowego XRD wykazały obecność w warstwach grafitu należącego do odmiany politypowej 2H. Jego strukturę krystaliczną tworzą równoległe węglowe płaszczyzny heksagonalne, połączone ze sobą słabymi wiązaniami Van der Waals'a, co powoduje jego wysoką odporność na nacisk oraz małą wytrzymałość na ścinanie.



Badania tribologiczne wykazały wpływ parametrów prądowych oraz zawartości grafitu w elektrolicie na wartości współczynnika tarcia i zużycia tworzywa polimerowego. Zmniejszenie wartości parametrów tribologicznych wynikające z zabudowy grafitu w powłoce tlenkowej wykazano dla wszystkich badanych tworzyw. Zużycie masy tworzywa PEEK/BG współpracującego z powłokami modyfikowanymi był prawie czterokrotnie niższy niż w przypadku współpracy tworzywa z powłoką niemodyfikowaną.

Badania stereometryczne wykazały podobnie jak w przypadku metody duplex niską chropowatość powierzchni powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią.

Analiza wyników badań ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą bezpośrednią wykazała, że dodatek pyłu grafitu do elektrolitów stosowanych przy wytwarzaniu powłok tlenku aluminium, powoduje zabudowę grafitu w strukturę warstwy tlenkowej co wpływa na zwiększenie mikrotwardości powłok oraz poprawę właściwości tribologicznych w skojarzeniach ślizgowych z tworzywami polimerowymi.

## 9. Wnioski

W niniejszej pracy opracowano technologie wytwarzania ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych, w wyniku modyfikacji metodą duplex i metodą bezpośrednią powłoki tlenku aluminium pyłem grafitowym. Przedstawione wyniki badań oraz ich interpretacja w oparciu o obszerny przegląd bibliograficzny pozwalają na sformułowanie poniższych wniosków:

1. Modyfikacja powłok tlenku aluminium wytwarzanych na stopie EN-AW-5251 pozwala na otrzymanie ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych, zarówno w wyniku obróbki cieplno-chemicznej powłok w pyłe grafitu jak też w wyniku anodowania stopu w elektrolitach z zawiesiną pyłu grafitu.
2. Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe posiadają amorficzną, włóknistą strukturę z wydzieleniami węgla usytuowanymi pomiędzy włóknami tlenku. W przypadku powłok wytwarzanych metodą duplex wydzielenia mają charakter dyfuzyjny, w przypadku powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią wydzielenia mają postać cząstek grafitu o rozmiarach odpowiadającym cząstkom pyłu użytego do modyfikacji.
3. W wyniku prowadzonego procesu modyfikacji powłok tlenku aluminium grafitem wzrasta ich mikrotwardość. Zwiększanie parametrów obróbki cieplno-chemicznej (czas, temperatura) powoduje wzrost szybkości dyfuzji a przez to wzrost mikrotwardości. W przypadku powłok wytwarzanych metodą bezpośrednią wzrost mikrotwardości spowodowany jest większą koncentracją grafitu w elektrolicie.
4. Kompozytowe powłoki cechują się podwyższoną zawartością związków węgla w strukturze. Zawartość węgla jest największa na powierzchni do 23 % i maleje wzdłuż przekroju poprzecznego warstwy do 2 %. Podwyższanie temperatury i czasu obróbki cieplno-chemicznej powoduje zwiększenie dyfuzji węgla do powłoki tlenkowej.

5. Wydzielenia węglowe wynikające z prowadzonych procesów modyfikacji powłoki tlenkowej należą do politypowej odmiany grafitu 2H. Struktura krystaliczna tego grafitu powoduje jego wysoką odporność na nacisk oraz małą wytrzymałość na ścinanie.
6. Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe wykazują lepsze właściwości tribologiczne (obniżenie współczynnika tarcia do 40% oraz zmniejszenie intensywności zużywania tworzywa polimerowego do czterech razy) w stosunku do warstw tlenkowych niemodyfikowanych, przy współpracy w warunkach tarcia technicznie suchego.
7. Powłoki kompozytowe wykazują niską chropowatość i łożyskową powierzchnię pożądaną dla powłok przeznaczonych do skojarzeń ślizgowych z tworzywami polimerowymi. Modyfikacja powłok tlenku aluminium grafitem poprawia do 50% odporność powłoki na ścieranie po wstępnym okresie docierania.
8. Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe, ze względu na wzrost właściwości mechanicznych oraz wzrost zawartości związków węgla w strukturze warstw, co skutkuje zmniejszeniem oporów ruchu węzłów kinematycznych, mogą być z powodzeniem stosowane na pokrycia cylindrów bezsmarowych siłowników pneumatycznych.

Powyższe wnioski z przeprowadzonych badań eksperymentalnych opisanych w rozdziałach dotyczących struktury i właściwości ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych otrzymywanych metodą duplex i metodą bezpośrednią potwierdzają założenia zawarte w tezie pracy.

## LITERATURA

- [1] R. C. Agarwala, V. Agarwala, *Electroless alloy/composite coatings: A review*, Sadhana, 28, (2003), 475-493.
- [2] Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, W. M. Sim, M. R. Stalley, H. Leitner, R. Ebner, D. Caliskanoglu, P.Eh. Hovsepian, *Performance of nano-structured multilayer PVD coating TiAlN/VN in dry high speed milling of aerospace aluminium 7010-T7651*, Surface and Coatings Technology, 200, (2005), 123-127.
- [3] D. Wang, Y. Ni, Q. Huo, D. E. Tallman, *Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study*, Thin Solid Films, 471, (2005), 177-185.
- [4] H. Tokisue, K. Katoh, T. Asahina, T. Ushiyama, *Structures and Mechanical Properties of Multilayer Friction Surfaced Aluminum Alloys*, Report of the Research Institute of Industrial Technology, Nihon University, 78, (2005) ISSN 0386-1678.
- [5] A. Posmyk, *Kształowanie właściwości tribologicznych warstw wierzchnich tworzyw na bazie aluminium*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 62, (2002).
- [6] W. Skoneczny, *Kształowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała (2001).
- [7] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina*, Applied Physics Letters, 71, (1997), 2770-2772.
- [8] Y. Zhao, M. Chen, W. Liu, X. Liu, Q. Xue, *Preparation and self-lubrication treatment of ordered porous anodic alumina film*, Materials Chemistry and Physics, 82, (2003), 370-374.

- [9] M. Takaya, K. Hashimoto, Y. Toda, M. Maejima, *Novel tribological properties of anodic oxide coating of aluminum impregnated with iodine compound*, Surface and Coatings Technology, 169-170, (2003), 160-162.
- [10] X. Nie, L. Wang, E. Konca, A.T. Alpas, *Tribological behaviour of oxide/graphite composite coatings deposited using electrolytic plasma process*, Surface and Coatings Technology, 188-189, (2004), 207-213.
- [11] A. Posmyk, *Właściwości tribologiczne modyfikowanych warstw  $Al_2O_3$  wytwarzanych elektrolitycznie na stopach aluminium*, Praca doktorska, AGH, Kraków (1988).
- [12] A. Posmyk, *Eigenschaften der Polyschicht  $Al_2O_3 + Ni$* , Oberflächen Werkstoffe 9, SHZ-Fachverlag AG, Zürich, (1994), 8-12.
- [13] Z. Legierski, *Warstwy tribologiczne  $Al_2O_3$  pokryte niklem metodą rozpylania katodowego*, Praca doktorska AGH, Kraków (1992).
- [14] A. Posmyk, Z. Legierski, *Abriebfeste Kompositüberzüge auf ANOX – Schichten und ihr tribologisches Verhalten*, Tribologie und Schmierungstechnik 6, Hannover, (1995), 324-328.
- [15] X. L. Wu, X. J. Li, X. Zhang, W. B. Xue, G. A. Cheng, A. D. Liu, *Tribological Behaviors of Duplex DLC/ $Al_2O_3$  Coatings Fabricated Using Micro-Arc Oxidation and Filtered Cathodic Vacuum Arc System*, Surface Review and Letters, 14, (2007), 193-197.
- [16] R. Halmann, *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1980).
- [17] Z. Orman, M. Woźniak, *Metalurgia aluminium*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice (1972).
- [18] K. Przybyłowicz, *Metaloznawstwo*, WNT, Warszawa (1999).
- [19] S. Rudnik, *Metaloznawstwo*, PWN, Warszawa (1996).
- [20] M. Tokarski, *Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice (1986).
- [21] J. Sobczak, *Podstawy syntezy stopów*, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków (1997).
- [22] A. Gołąb, *Struktura i właściwości anodowych warstw tlenkowych dla celów tribologicznych*, Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice (1992).
- [23] P. Tomassi, *Ochrona aluminium przed korozją*, Inżynieria Powierzchni, 3, (2000), 27-32.

- [24] Davis J. R., *Corrosion of Aluminium, and Aluminium Alloys*, in: J. R. Davis (ed.), *The Materials Information Society ASM International*, Chapter 2, „Understanding the Corrosion Behavior of Aluminium”, 25-43.
- [25] Newman R. C., in: P. Marcus, J. Oudar, M. Dekker (ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Inc., New York (1995), 309.
- [26] T. Biestek, J. Weber, *Powłoki Konwersyjne*, WNT, Warszawa (1968).
- [27] A. Gołąb, E. Łągiewka, *Struktura warstw tlenkowych otrzymanych na stopie PA2 dla celów tribologicznych*, *Archiwum Nauki o Materiałach*, 4, (1993), 329-344.
- [28] A. Posmyk, *Powłoki kompozytowe APT+Me przeznaczone na skojarzenia ślizgowe*, *Inżynieria Materiałowa*, 6, (2000), 400-402.
- [29] D. Rylska, *The influence of aluminium alloy's composition on its corrosion behaviour after anodic oxidation*, *Inżynieria Materiałowa*, 3, (2004), VII-X.
- [30] D. Rylska, L. Klimek, *Warstwy tlenkowe na wybranych stopach aluminium i ich odporność korozyjna w zależności od rodzaju stopu*, *Inżynieria Materiałowa*, 5, (2006), 1192-1196.
- [31] T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, (1995).
- [32] R. Funk, H. Schachner, C. Triquet, M. Kornmann, B. Lux, *Coating of cemented carbide cutting tools with alumina by chemical vapour deposition*, *Journal of Electrochemical Society*, 123, (1976), 285-289.
- [33] T. Johannesson, *Electro microscopy applied to a coating process*, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 6, (1977), 25-26.
- [34] Praca zbiorowa, *Powłoki ochronne*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [35] W. Juda, A. Sawka, A. Kwatera, *Synteza warstw  $Al_2O_3$  z acetyloacetoniamu glinu na węglkach spiekanych w obecności argonu i powietrza*, *Inżynieria Materiałowa* 5, (2005), 248-251.
- [36] W. Juda, A. Kwatera, A. Sawka, *Ulepszanie metody CVD nanoszenia czystych warstw ochronnych  $Al_2O_3$  na podłoża z węglików spiekanych*, *Inżynieria Materiałowa* 5, (2006), 1031-1034.
- [37] A. Pawłowski, W. Wołczyński, L. Górski, *Morfologia struktury obrabianej cieplnie powłoki  $Al_2O_3-SiO_2$  natryskiwanej plazmowo na podłoże metaliczne*, *Inżynieria Materiałowa*, 6, (2008), 637-639.

- [38] G. Barbezat, *The internal plasma spraying on powerful technology for the aerospace and automotive industries*, Proc. of 16<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference, Singapore (2001).
- [39] G. Barbezat, *Application of thermal spraying in the automobile industry*, Surface and Coatings Technology, 201, (2006), 2028-2031.
- [40] P. Ernst, G. Barbezat, *Thermal spray application in powertrain contribute to the saving energy and material resources*, Proc. of 3<sup>rd</sup> Recontres Projection Internationales Thermique, Lille (2007).
- [41] M. P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, *Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes*, Surface and Coatings Technology, 200, (2005), 2465-2473.
- [42] W. Żórawski, R. Chatys, N. Radek, J. Borowiecka-Janrozek, *Plasma sprayed composite coatings with reduced friction coefficient*, Surface and Coatings Technology, 202, (2008), 4578-4582.
- [43] W. Żórawski, *Właściwości i zastosowanie powłok natrykiwanych cieplnie*, Inżynieria Materiałowa, 6, (2008), 619-623.
- [44] W. Napadłek, *Wpływ umocnienia warstwy wierzchniej stopu aluminium PA31 (ENAW-2618A) falą uderzeniową generowaną impulsem laserowym (LSP) na wytrzymałość zmęczeniową*, Inżynieria Materiałowa, 5, (2006), 1159-1162.
- [45] W. Serbiński, A. Zieliński, A. Dziadoń, T. Wierzchoń, *Przemiany strukturalne warstwy wierzchniej stopu Al.-Si za pomocą nadtapiania laserowego w niskiej temperaturze*, Inżynieria Materiałowa, 5, (2005), 291-293.
- [46] J. Iwaszko, Z. Nitkiewicz, K. Sławuta, *Aspekty fazowe przetapiania powłok tlenkowych ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) i węglkowych ( $WC$ ,  $Cr_3C_2$ )*, Inżynieria Materiałowa, 5, (2005), 294-298.
- [47] J. Głuszek, *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, (1998).
- [48] C. J. Brinker, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [49] L. F. Francis, *Sol-gel methods for oxide coatings*, Materials and Manufacturing Processes, 6, (1997), 963-1015.

- [50] S. Mischczak, B. Pietrzyk, Z. Gawroński, *Właściwości ochronne wielowarstwowych powłok tlenkowych wytwarzanych metodą zol-żel*, Inżynieria Materiałowa, 5, (2005), 682-684.
- [51] T. Wierzchoń, M. Trzaska, A. J. Michalski, B. Ważyńska, J. Borkowski, *Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii powierzchni*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, (2000).
- [52] M. Schenk, *Werkstoff Aluminium und seine Anodische Oxidation*, A. Francke, A. G. Verlag, Bern, (1948).
- [53] W. Herrmann, *Siemens*, (1940), 188-212.
- [54] S. Hing-Hsiang, T. Shiang-Lin, *Study of anodic oxidation of aluminium in mixed acid using a pulsed current*, Surface and Coatings Technology, 124, (2000).
- [55] Patent USA 2692851, Patent brytyjski 701390.
- [56] J. M. Kape, *Metal Ind.*, 26, (1957), 63.
- [57] W. Hübner, G. Speiser, *Die Praxis der Anodischen Oxidation der Aluminiums*, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1988.
- [58] W. Skoneczny, *Warstwy tlenkowe otrzymane metodą elektrolityczną na stopie aluminium AlMg<sub>2</sub>*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 20, (1999), 363-373.
- [59] K. Tubielewicz, W. Skoneczny, *Właściwości powłok tlenkowych wytwarzanych w elektrolicie SAS*, Przegląd Mechaniczny, 7, (1994).
- [60] K. Tubielewicz, W. Skoneczny, *Analiza porównawcza parametrów otrzymywania powłok tlenkowych na aluminium, metodą obróbki elektrochemicznej*, Monografia pod red. K. Tubielewicza Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej (1997).
- [61] K. Tubielewicz, W. Skoneczny, *Mechanizm powstawania i struktura powłok tlenkowych otrzymywanych w elektrolicie SAS*, Monografia pod red. K. Tubielewicza Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej (2000).
- [62] W. Skoneczny, *Mechanizm formowania powłoki tlenkowej na aluminium w wyniku obróbki elektrochemicznej*, Inżynieria Powierzchni 1, (1999), 35-40.
- [63] L. E. Fratila-Apachitei, F. D. Tichelaar, G. E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk, L. Katgerman, *A transmission electron microscopy study of hard anodic oxide layers on AlSi(Cu) alloys*, Electrochimica Acta, 49, (2004), 3169-3177.
- [64] Y. Jia, H. Zhou, P. Luo, S. Luo, J. Chen, Y. Kuang, *Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid*, Surface & Coatings Technology 201, (2006), 513-518.



- [65] R. W. Harrington, H. R. Nelson, *Metals Technology*, 2, (1940).
- [66] J. D. Edwards, F. Keller, *Trans. Electrochem. Soc.*, 79, (1941).
- [67] J. J. Trilland, R. Tertian, *Rev. Aluminium*, 26, (1949).
- [68] L. Zhang, H. S. Cho, F. Li, R. M. Metzger, W. D. Doyle, *Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium*, *Journal of Materials Science Letters*, 17, (1998), 291-294.
- [69] Y. Jia, H. Zhou, P. Luo, S. Luo, J. Chen, Y. Kuang, *Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid*, *Surface & Coatings Technology*, 201, (2006), 513-518.
- [70] G. D. Sulka, K. G. Parkoła, *Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid*, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), 1880–1888.
- [71] W. Skoneczny, *Wpływ parametrów procesu oraz składu metalu podłoża na właściwości warstw tlenkowych otrzymywanych metodą elektrolityczną*, *Inżynieria Powierzchni*, 2, (2000), 21-26.
- [72] I. Mikulskas, S. Juodkasis, A. Jagminas, S. Meskinis, J. G. Dumas, J. Vaitkus, R. Tomasiunas, *Aluminium oxide film for 2D photonic structure: room temperature formation*, *Optical Materials* 17, (2001), 343-346.
- [73] M. Mehmood, A. Rauf, M. A. Rasheed, S. Saeed, J. I. Akhter, J. Ahmad, M. Aslam, *Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet*, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 306-311.
- [74] M. Wołek, A. Gołąb, *Sprężarki tłokowe nie zanieczyszczające olejem smarnym środowiska*, Monografia 195, (1995), Kraków.
- [75] L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, *Voltage transients and morphology of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at low temperature*, *Surface and Coatings Technology*, 157, (2002), 80-94.
- [76] L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, *AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at low temperature using different current waveforms*, *Surface and Coatings Technology*, 165, (2003), 232-240.
- [77] X. Zhau, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. C. Wood, *Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation*, *Thin Solid Films*, 293, (1997), 327-332.

- [78] F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte*, Corrosion Science, 49, (2007), 672-693.
- [79] S. H. Ko, D. W. Lee, S. E. Jee, H. C. Park, K. H. Lee, and W. Hwang, *Mechanical Properties and Residual Stress Measurements in Anodic Aluminium Oxide Structures Using Nanoindentation*, Glass Physics and Chemistry, 3, (2005), 356-363.
- [80] M. F. Morks, A. S. Hamdy, N. F. Fahim, M. A. Shoeib, *Growth and characterization of anodic films on aluminum alloys in 5-sulfosalicylic acid solution*, Surface & Coatings Technology, 200, (2006), 5071-5076.
- [81] L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, *Vickers microhardness of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at low temperature*, Surface and Coatings Technology, 165, (2003), 309-315.
- [82] M. Wołek, *Elementy ślizgowe par policzterofluoroetyleny i stopów aluminium o specjalnie przygotowanej warstwie zewnętrznej*, Uniwersytet Śląski, Katowice, (1983).
- [83] H. Wistuba, *Wpływ ograniczonego smarowania na właściwości tribologiczne skojarzenia tarfleniu z powłoką tlenkową na stopach aluminium*, Praca doktorska, AGH, Kraków, (1981).
- [84] W. Skoneczny, *Analiza parametrów tarcia powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem TG 15*, Tribologia, 1, (1997), 69-78.
- [85] W. Skoneczny, M. Bara, *Właściwości tribologiczne tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu bezsmarowym z nawęgloną warstwą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Praca zbiorowa pod redakcją J. Koszkuła i E. Bociągi, Częstochowa, (2006), 235-243.
- [86] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Elektrochem. Soc.*, 9, (1953), 411-419.
- [87] P. Čsokán, *Metalloberfläche*, 8, (1965), 252-254.
- [88] W. Skoneczny, *Model of structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer obtained via hard anodizing method*, Surface Engineering, 5, (2001), 389-392.
- [89] P. Tomassi, *Warstwy kompozytowe tlenek glinu-metal otrzymywane metodą elektrochemiczną; część I. Przegląd literatury*, Inżynieria Powierzchni, 1, (1999), 10-15.
- [90] P. Tomassi, *Warstwy kompozytowe tlenek glinu-metal otrzymywane metodą elektrochemiczną; część II. Badania właściwości*, Inżynieria Powierzchni, 3, (1999), 3-10.

- [91] L. Arurault, J. Salmi, R. S. Bes, *Comparison of AC voltage and periodic-reverse current nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorber*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, (2004), 447-455.
- [92] J. Salmi, J. P. Bonino, R. S. Bes, *Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers*, Journal of Materials Science, 35, (2000), 1347-1351.
- [93] M. Kanungo, K. G. Mishra, S. C. Das, *Study on morphology of copper deposited onto aluminium by immersion plating from an oxalate bath containing perchloric acid*, Minerals Engineering, 16, (2003), 1383-1386.
- [94] F. Schlottig, M. Textor, N. D. Spencer, K. Sekinger, U. Schnaut, J. F. Paulet, *Characterization of nanoscale metal structures obtained by template synthesis*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 361, (1998), 684-686.
- [95] K. Kim, M. Kim, S. M. Cho, *Pulsed electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template*, Materials Chemistry and Physics, 96, (2006), 278-282.
- [96] L. Zhang, P. Zhang, Y. Fang, *Magnetron sputtering of silver nanowires using anodic aluminum oxide template: A new active substrate of surface enhanced Raman scattering and an investigation of its enhanced mechanism*, Analytica Chimica Acta, 591, (2007), 214-218.
- [97] P. Tomassi, *Warstwy kompozytowe tlenek glinu-metal otrzymywane metodą elektrochemiczną; część IV. Interpretacja wyników doświadczalnych*, Inżynieria Powierzchni, 1, (2000), 40-15.
- [98] X. Zhao, W. Li, *Morphology and hydrophobicity of a polyurethane film molded on a porous anodic alumina template*, Surface & Coatings Technology, 200, (2006), 3492-3495.
- [99] A. Gołąb, H. Wistuba, *Chropowatość tlenkowych gładzi cylindrów sprężarek tłokowych*, Przegląd Mechaniczny, 4, (1996), 5-9.
- [100] H. Wang, H. Yi, H. Wang, *Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution*, Applied Surface Science, 252, (2005), 1662-1667.
- [101] B. Bhushan, *Modern tribology handbook*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2001).
- [102] W. Skoneczny, M. Bara, *Aluminium oxide composite layers obtained by electrochemical method in the presence of graphite*, Materials Science-Poland, 4, (2007), 1053-1062.

- [103] M. Bara, W. Skoneczny, *Properties of composite aluminium oxide-graphite layers obtained by an electrolytic method*, Advances in Manufacturing Science and Technology, 3, (2008), 61-68.
- [104] M. Bara, W. Skoneczny, *Evaluation of tribological characteristics of ceramic-graphite surface layers obtained by duplex method*, Monografia Computer Systems Aided Science And Engineering Work In Transport, Mechanics And Electrical Engineering; Radom (2008), 21-27.
- [105] X. Tao, C. Jianmin, Z. Jiazheng, D. Hongxin, *The pore-enlargement and self-lubrication treatment of anodic oxide film of aluminium*, Wear, 196, (1996), 214-218.
- [106] M. Maejima, K. Saruwatari, M. Takaya, *Friction behaviour of anodic oxide film on aluminum impregnated with molybdenum sulfide compounds*, Surface and Coatings Technology, 132, (2000), 105-110.
- [107] J. Sun, L. Weng, Q. Xue, *Duplex treatment for surface improvement of 2024 Al*, Vacuum, 62, (2001) 337-343.
- [108] P. Chen, J. Chang, F. Pan, C. Kuo, *Tube number density control of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide template*, Diamond & Related Materials, 14, (2005), 804-809.
- [109] P. Chen, J. Chang, C. Kuo, F. Pan, *Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD*, Diamond & Related Materials, 13, (2004), 1949-1953.
- [110] W. S. Im, Y. S. Cho, G. S. Choi, F. C. Yu, D. J. Kim, *Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic aluminum oxide templates*, Diamond and Related Materials, 13, (2004), 1214-1217.
- [111] S. Jeong, H. Hwang, S. Hwang, K. Lee, *Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template*, Carbon, 42, (2004), 2073-2080.
- [112] M. Sozańska, J. Lasota, K. Kłyk-Spyra, *Ocena metod ujawniania mikrostruktury w stalach typu duplex*, Inżynieria Materiałowa, 6, (2003), 373-376.
- [113] J. Ryś, W. Ratuszek, J. Woźniak, K. Chruściel, *Tekstura i struktura stali ferrytyczno-austenitycznej typu duplex po odkształceniu plastycznym na zimno*, Inżynieria Materiałowa, 6, (1999), 601-609.
- [114] J. Michalska, *The effect of sulphides on corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel In 3,5% NaCl solution*, Inżynieria Powierzchni, 2A, (2005), 77-82.

- [115] J. Słoma, M. Tacikowski, M. Woźniak, E. Łunarska, T. Wierzchom, *Struktura i właściwości warstw kompozytowych typu  $Al_2O_3 + Al-Ni$  na stopie Inconel 600 wytwarzanych metodą dwustopniową*, Inżynieria Materiałowa, 6, (2004), 885-889.
- [116] J. Kobus, L. Kwiatkowski, R. Lutze, E. Jaroszevska-Klejn, *Problemy określenia wymagań technicznych dla powłok cynkowych zanurzeniowych stosowanych w systemach duplex*, Inżynieria Powierzchni, 2, (2007), 39-47.
- [117] A. Tatarek, P. Liberski, H. Kania, P. Podolski, *Systemy duplex. Powłoka cynkowa - doskonałe podłoże do malowania*, Lakiernictwo przemysłowe, 5, (2008), 29-31.
- [118] H. Spies, R. Zenker, K. Bernhard, *Obróbka powierzchniowa materiałów metalowych metodą duplex z wykorzystaniem wiązki elektronowej*, Inżynieria Powierzchni, 4, (2000), 32-38.
- [119] M. Nestler, H. Spies, K. Herrmann, *Wytwarzanie powłok typu duplex poprzez kombinację procesów natryskiwania cieplnego i azotowania*, Inżynieria Powierzchni, 2/3, (1997), 3-11.
- [120] M. Betiuk, K. Burdyński, P. Wach, J. Michalski, L. Kwiatkowski, *Wytwarzanie warstw duplex metodą azotowania gazowego i PAPVD-Arc*, Inżynieria Powierzchni, 2, (2006), 63-67.
- [121] M. Betiuk, J. Senatorski, K. Burdyński, A. Przywóski, I. Pokorska, *Modyfikacja powierzchni stopów aluminium i miedzi technologią duplex – Galwanotechnika i PVD*, Inżynieria Materiałowa, 5, (2006), 875-877.
- [122] L. A. Dobrzański, *Leksykon Materiałoznawstwa. Praktyczne zestawienie norm polskich, zagranicznych i międzynarodowych*, Verlag Dashofer, Warszawa, 2007.
- [123] Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich, *Wear of PEEK composites related to their mechanical performances*, Tribology International, 37, (2004), 271-277.
- [124] J. Bijwe, S. Sen, A. Ghosh, *Influence of PTFE content in PEEK - PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes*, Wear, 258 (2005), 1536-1542.
- [125] L. B. Burris, W. G. Sawyer, *Tribological behavior of PEEK components with compositionally graded PEEK/PTFE surfaces*, Wear, 262, (2007), 220-224.
- [126] Z. P. Lu, K. Friedrich, *On sliding friction and wear of PEEK and its composites*, Wear, 181-183, (1995), 624-631.

- [127] P. Golba, G. Służalek, T. Kmita, M. Bara, *Influence of carbon fibres' orientation in the PEEK/BG material on its tribological characteristics in a couple with AHC*, VII International Technical Systems Degradation Seminar Liptovský Mikuláš (2008).
- [128] A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer, *Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy: Reliable Method for Cross-Sections and Brittle Materials*, *Praktische Metallographie*, 30, (1993), 482-495.
- [129] *Tribologiczny zestaw badawczy typu trzpień-płytką T-17 Instrukcja obsługi*, Instytut Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy, (2008), 1-32.

## Streszczenie

Niniejsza dysertacja przedstawia w części literaturowej obszerny materiał opisujący procesy wytwarzania powłok tlenkowych na stopach aluminium. Opisano właściwości fizykochemiczne powłok tlenku aluminium, modele ich struktury oraz mechanizmy odpowiedzialne za ich formowanie. Anodowe powłoki tlenkowe wytwarzane na stopach aluminium cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz charakterystyczną strukturą, dającą możliwości modyfikacji powłok metalami, polimerami oraz smarami stałymi, które autor opisuje w rozdziale kompozytowe warstwy powierzchniowe na osnowie tlenku aluminium.

Eksperymentalna część badawcza opisuje dwie nowe technologie otrzymywania kompozytowych warstw powierzchniowych na podłożu stopów aluminium. Wytworzenie warstw przeprowadzane technologią duplex, realizowane było przez zastosowanie dwóch procesów: anodowania twardego powierzchni stopu EN-AW-5251 przy stałej gęstości prądu oraz „nawęglania” warstw w pyłe grafitu w procesie obróbki cieplno-chemicznej. Wytworzenie warstw technologią bezpośrednią przeprowadzane było przez utlenianie stopu EN-AW-5251 metodą stałoprądową w elektrolicie stanowiącym wodny roztwór kwasów: siarkowego, szczawowego i ftalowego z dodatkiem pyłu grafitowego.

Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe zostały poddane badaniom: strukturalnym, składu chemicznego, właściwości mechanicznych oraz właściwości tribologicznych i stereometrycznych. Badania struktury przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego oraz mikroskopu skaningowego natomiast analizę składu chemicznego i skład fazowy powłok przeprowadzono metodą EDS, XPS, XRD. Właściwości tribologiczne powłok określono w skojarzeniach ślizgowych z polimerami PEEK, PEEK/BG oraz T5W na testerze T-17 dla ruchu posuwisto-zwrotnego w warunkach tarcia technicznie suchego.

Wyniki badań wykazały możliwość modyfikacji powłok tlenku aluminium grafitem w wyniku obróbki cieplno-chemicznej oraz w wyniku anodowania stopu w elektrolitach z zawiesiną pyłu grafitu. Modyfikacja powłok tlenkowych grafitem wykazała wzrost właściwości mechanicznych oraz wzrost zawartości związków węgla w strukturze warstw tlenkowych, co z kolei tłumaczy zmniejszenie oporów ruchu i intensywności zużywania tworzyw polimerowych w skojarzeniach ślizgowych z ceramiczno-grafitowymi warstwami powierzchniowymi.